FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

143. BAND
DRITTES HEFT
MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1954

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 143 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 3

Originalabhandlungen. Seite

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Eine photometrische Bestimmungsmethode für Zinn mit Thioharnstoff. Mit 5 Textabbildungen 161

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Die photometrische Bestimmung des Wismuts mit Thioharnstoff. III. Mitteilung. Ausführung in bromwasserstoffsaurer Lösung. Mit 2 Textabbildungen 168

Pasini, C., und **A. Vercellone,** Ein neues Reagens für die quantitative Bestimmung des Pikrat-Ions: das 4-Octoxy-phenyl-guanidiniumchlorid. Mit 2 Textabbildungen 172

Maurenbrecher, R., Über die optischen Eigenschaften von l-Cystin. Mit 3 Textabbildungen 176

Bode, H., Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbaminate in der Analyse. 2. Mitt. Die Bildung der Metall-Diäthyldithiocarbaminate und ihre Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung. I. Teil. Mit 2 Textabbildungen 182

Rose, P. H., Quantitative Bestimmung von Nitrosoprussiat durch Einwirkung von Tetracyanonickelat 195

Babko, A. K., Über Reduktorbüretten 198

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung Laucherthal/Hohenzollern.

Eine photometrische Bestimmungsmethode für Zinn mit Thioharnstoff.

Von
WALTER NIELSCH* und GERHARD BÖLTZ.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 25. März 1954.)

Einleitung.

Bei der Überprüfung der photometrischen Bestimmungsverfahren für Bi[1], Sb[3] und Te[2] mit Thioharnstoff als farbbildendem Reagens haben wir gefunden, daß Zinnverbindungen, die in vierwertiger Form vorliegen, ebenfalls gefärbte Thioharnstoff-Anlagerungsverbindungen geben. Die nähere Untersuchung hat dann gezeigt, daß es auf diesem Wege möglich ist, Zinn photometrisch zu bestimmen. Da für Zinn die bisherigen colorimetrischen und photometrischen Verfahren noch recht unentwickelt sind und für die Betriebspraxis nicht befriedigen, dürfte die Bekanntgabe des von uns neu entwickelten photometrischen Verfahrens gerechtfertigt sein. Zunächst haben wir die Farbreaktion zwischen Zinn(IV)-bromid und Thioharnstoff untersucht, da wir in Anlehnung an unsere früheren Versuche mit Antimon[3] diese als am meisten erfolgversprechend angesehen haben.

Versuche und Versuchsergebnisse.

Reagenzien. Alle bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen benutzten Reagenzien waren, soweit eine Abweichung nicht angegeben ist, Präparate pro analysi der Firma Merck, Darmstadt, oder Riedel-De Haën, Seelze/Hann. Die Bromwasserstoffsäure war von der Qualität chemisch reinst und war fraktionierend in einer Glasschliffapparatur destilliert worden. Vom Destillat fanden nur die optisch völlig klaren Lösungen Verwendung.

Apparatur. Die optischen Messungen zur Ermittlung der Durchlässigkeitskurven des Zinn(IV)-bromid-Thioharnstoffkomplexes wurden in einem Spektralphotometer mit Monochromator Type M 4 Q der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, ausgeführt. Die Ausarbeitung des photometrischen Bestimmungsverfahrens geschah mit Hilfe filterphotometrischer Messungen (Substitutionsmethode) im Gerät ELKO II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen. Das Gerät ELKO II wurde hierbei mit dem Quecksilberbrenner, UV-Kondensor II und Filter S 38 E benutzt, um die Messungen mit Hilfe der Quecksilberliniengruppe bei 366 mμ durchführen zu können. Im übrigen wurden die gleichen Vorsichtsmaßregeln bei den Messungen getroffen, wie bei unseren früheren Arbeiten. Die verwendeten Volumenmeßgeräte waren amt-

* Jetzt: Riedel-de Haën Aktiengesellschaft, Chemische Fabriken, Seelze bei Hannover.

lich geeicht und wurden sorgfältig benutzt, um systematische und zufällige Meßfehler möglichst klein zu halten. Außerdem blieb die Arbeitstemperatur immer nahe bei 20° C, doch fand kein Thermostat Verwendung.

Durchlässigkeitskurve des Thioharnstoffkomplexes des Zinn(IV)-bromides.

Zur Aufnahme der Durchlässigkeitskurve des Zinn(IV)-bromid-Thioharnstoffkomplexes, wurde eine Meßlösung hergestellt, die im Gerät Elko II mit Quecksilberbrenner, UV-Kondensor und Filter S 38 E in 10 mm-Küvetten gegen eine entsprechende Blindlösung eine Extinktion von etwa 0,6 zeigte. Die im Spektralphotometer aufgenommene Kurve ist in Abb. 1 wiedergegeben. Man erkennt, daß das Absorptionsmaximum unterhalb 320 mμ liegt. Die filterphotometrischen Messungen wurden wie angegeben bei 366 mμ durchgeführt. Diese Wellenlänge liegt an einer recht steil verlaufenen Absorptionskante. Trotzdem hat sich gezeigt, daß die Meßwerte gut reproduzierbar sind.

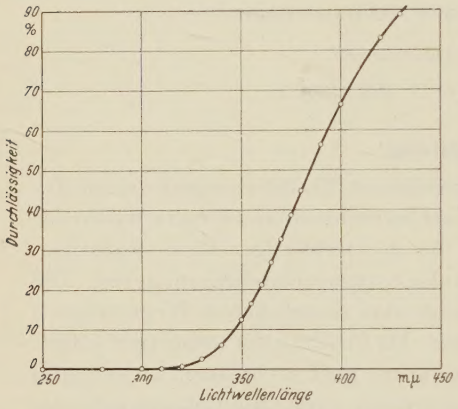


Abb. 1. Durchlässigkeitskurve von Zinn(IV)-bromid in 12%iger Thioharnstofflösung bei einer HBr-Konzentration von 15%.

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Extinktion des Zinn(IV)-bromid-Thioharnstoffkomplexes von der Bromwasserstoffsäurekonzentration.*

Meßbedingung: Gerät ELKO II mit UV-Kondensor II, Quecksilberbrenner, Filter S 38 E, in 1,000 cm-Küvetten gegen eine entsprechende Blindlösung. Zinnkonzentration: 50,0 μg Zinn je ml Lösung. Temperatur 20,5° C $\pm$ 0,5° C.

%-Gehalt HBr in der Analysenlösung	% Durchlässigkeit abgelesen	Extinktionsmodul	Extinktionskoeffizient je μg Sn/ml Lösung
0,50	98,15	0,0081	0,00016
0,90	95,00	0,0222	0,00044
1,40	91,52	0,0384	0,00076
1,90	87,62	0,0574	0,00114
2,90	72,82	0,1377	0,00275
4,80	57,12	0,2432	0,00486
7,00	43,10	0,3655	0,00731
9,10	34,62	0,4607	0,00921
11,80	29,04	0,5370	0,01074
14,00	26,40	0,5784	0,01157
15,20	26,34	0,5794	0,01159
16,00	26,39	0,5786	0,01157
17,70	27,81	0,5558	0,01112
20,10	31,30	0,5045	0,01009
25,00	41,64	0,3805	0,00741

Benutzte Zinnlösung. 1,0000 g Zinn wurde mit Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von etwas Brom gelöst. Das überschüssige Brom wurde vorsichtig verkocht und die Lösung mit 48%iger Bromwasserstoffsäure auf 100 ml aufgefüllt. Die Konzentration dieser Zinnstammlösung beträgt 10,00 mg Zinn je ml.

Abhängigkeit der Extinktion von der Bromwasserstoffsäurekonzentration.

Von der Zinnstammlösung wurden 5,00 ml in einem 100 ml-Meßkolben mit 48%iger Bromwasserstoffsäure zur Marke aufgefüllt. 5,00 ml dieser verdünnten Lösung wurden in einem 50 ml-Kolben mit einer 13%igen Thioharnstofflösung, die verschieden abgestufte Bromwasserstoffzusätze enthielt, aufgefüllt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tab. 1 und in Abb. 2 wiedergegeben.

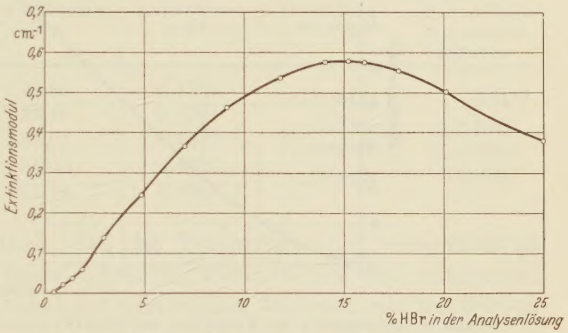


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion des Zinn(IV)-bromid-Thioharnstoffkomplexes vom HBr-Gehalt in 13%iger Thioharnstofflösung.

Man sieht, daß die Extinktion der Lösung sehr empfindlich gegenüber wechselnden Säurekonzentrationen ist. Nur in dem engen Bereich von 14—16% Bromwasserstoffsäure werden konstantbleibende Extinktionswerte erhalten.

Abhängigkeit der Extinktion von der Thioharnstoffmenge.

Von der Zinnstammlösung wurden 8,00 ml in einem 100 ml-Kolben mit 48%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt. Von diesem Ansatz wurden 5,00 ml in einem 50 ml-Kolben mit verschiedenen Thioharnstoffmengen in 11%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt. Es wurde so verfahren, daß die Analysenlösung immer 14,8% HBr enthielt.

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Extinktion des Zinn(IV)-bromid-Thioharnstoffkomplexes bei konstanter Bromwasserstoffsäurekonzentration von der Thioharnstoffmenge.*

Meßbedingung: wie in Tab. 1. Zinnkonzentration 80 μg Zinn je ml Lösung. Bromwasserstoffsäuregehalt der Lösung 14,8%.

g Thioharnstoff in 50 ml Analysenlösung	% Durchlässigkeit abgelesen	Extinktionsmodul
0	100,00	0,000
1,30	77,01	0,113
2,60	46,48	0,333
3,90	25,95	0,586
4,50	19,80	0,703
5,20	14,45	0,840
5,60	12,32	0,909

Man sieht aus Tab. 2 sowie Abb. 3 (S. 164), daß die Extinktion bei konstantem Säuregehalt vom Thioharnstoffgehalt oberhalb einer

Konzentration von 6% vom Thioharnstoffgehalt linear abhängig ist. Man ist daher gezwungen, sich auf eine bestimmte Thioharnstoffmenge festzulegen und diese genau abgemessen der Analysenlösung zuzusetzen.

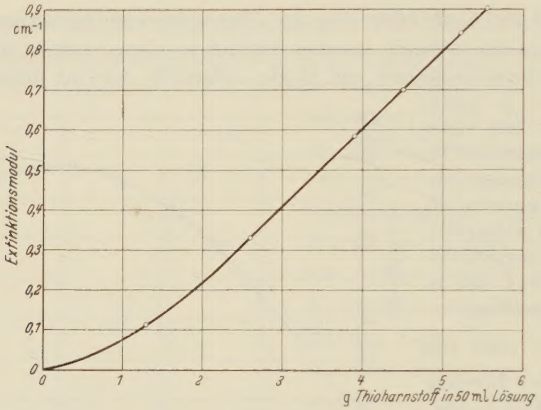


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion des Zinn(IV)-bromid-Thioharnstoffkomplexes von Thioharnstoffgehalt.

Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit.

50,0 μg Zinn je ml Analysenlösung wurden mit Thioharnstoff angefärbt, die Extinktion wurde bei konstanter Temperatur in verschiedenen Zeitabständen gemessen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Extinktion des Zinn(IV)-bromid-Thioharnstoffkomplexes bei konstanter Bromwasserstoffsäure- und Thioharnstoffkonzentration von der Zeit.*

Meßbedingung: wie in Tab. 1. Zinnkonzentration 50,0 μg Zinn je ml Lösung.

Zeit in min nach der Thioharnstoffzugabe	Zeitdifferenz min	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul cm^{-1}	Extinktionsdifferenz durch Zeitdifferenz
0		33,93	0,4694	
	5			0,00038
5		33,78	0,4713	
	3			0,0007
8		33,62	0,4734	
	4			0,0009
12		33,42	0,4760	
	8			0,00011
20		33,35	0,4769	
	10			0,00001
30		33,34	0,4770	
	15			0,00022
45		33,09	0,4803	

Aus den vorstehenden Daten ist ersichtlich, daß die Extinktion auch von der Zeit abhängig ist. Man ist daher gezwungen, die Lösung im Photometer jeweils nach einer gleichbleibenden Zeit zu messen. Die Eichkurve muß dann unter den gleichen Bedingungen aufgenommen werden.

Abhängigkeit der Extinktion von der Temperatur.

Eine Analysenlösung, die unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurde wie im vorstehenden Abschnitt, wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Tabelle 4. *Abhängigkeit der Extinktion des Zinn(IV)-bromid-Thioharnstoffkomplexes bei konstanter Bromwasserstoffsäure- u. Thioharnstoffkonzentration von der Temperatur.*
Meßbedingung: wie in Tab. 1. Zinnkonzentration 50,0 μg Zinn je ml Lösung.

Messtemperatur °C	Temperaturdifferenz °C	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul	Extinktionsdifferenz	Extinktionsdifferenz durch Temperaturdifferenz
14,0		33,85	0,4704		
	4			— 0,0003	— 0,00007
18,0		33,88	0,4701		
	2			— 0,0004	— 0,0002
20,0		33,91	0,4697		
	6			— 0,0012	— 0,0002
26,0		34,00	0,4685		
	4			— 0,0018	— 0,0004
30,0		34,14	0,4667		

Aus Tab. 4 ist ersichtlich, daß die Temperatur nur berücksichtigt werden muß, wenn die Genauigkeit des Photometers voll ausgenutzt werden soll. Da man sich bei vielen technischen Analysen mit drei Stellen

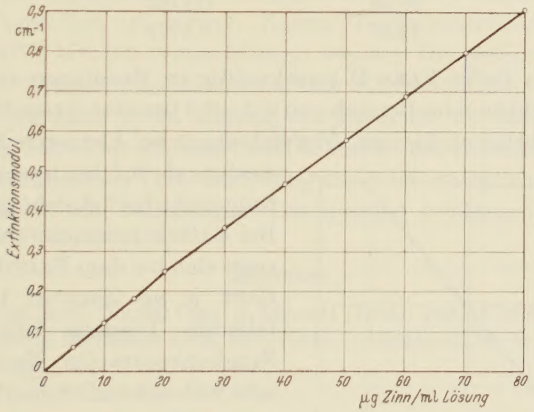


Abb. 4. Eichkurve für die Zinnbestimmung als Zinnbromidthioharnstoffkomplex (0—80 μg Sn/ml).

der Extinktion begnügen kann, braucht man geringe Temperaturdifferenzen, wie diese in normalen Arbeitsräumen auftreten, nicht zu berücksichtigen.

Überprüfung der Gültigkeitsgrenzen des LAMBERT-BEERschen *Gesetzes.*

Von der Zinnstammlösung wurden 0,5 1,00 1,50, 2,00, 3,00 ... bis 8,00 ml jeweils in einem 100 ml-Meßkolben mit 48%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt. Von diesen Eichstammlösungen wurden je 5,00 ml in 50 ml-Kolben mit 13%iger Thioharnstofflösung in 11%iger Bromwasserstoffsäure zur Marke aufgefüllt. Die durchgeführten Messungen und die erzielten Ergebnisse sind in der Tab. 5 (S. 166) zusammengefaßt und in den Abb. 4 und 5 (S. 166) wiedergegeben.

Tabelle 5. *Überprüfung der Gültigkeitsgrenzen des* Lambert-Beerschen *Gesetzes für den Zinn(IV)-bromid-Thioharnstoffkomplex und Aufstellen der Eichkurven.*
Meßbedingung: wie in Tab 1, jedoch mit 1,000 cm- oder 5,000 cm-Küvetten.

µg Zinn je ml Analysenlösung	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktionsmodul	Extinktionskoeffizient je µg Zinn/ml Lösung
	a) 1,000 cm-Küvetten.		
5,00	87,98	0,0556	0,0112
10,0	75,72	0,1208	0,0121
15,0	65,58	0,1832	0,0122
20,0	56,28	0,2496	0,0125
30,0	43,70	0,3595	0,0120
40,0	33,92	0,4695	0,0117
50,0	26,34	0,5794	0,0116
60,0	20,34	0,6916	0,0115
70,0	15,94	0,7975	0,0114
80,0	12,34	0,9087	0,0114
	b) 5,000 cm-Küvetten.		
5,00	50,49	0,0594	0,0119
10,00	25,56	0,1185	0,0119
15,00	13,00	0,1772	0,0118

Da man das Gerät Elko II zweckmäßig zu Messungen von Lösungen mit einer Extinktion im Bereich von 0,2—0,6 benutzt, brauchen die in der Tab. 5a ersichtlichen kleinen Abweichungen bei kleineren Extinktionswerten als 0,2 bei unserer Betrachtung nicht berücksichtigt zu werden. Bei Extinktionsmeßwerten über 0,2 zeigt sich bei dem Extinktionskoeffizient je µg Zinn/ml Lösung eine fallende Tendenz mit steigender Zinnkonzentration. Es handelt sich sehr wahrscheinlich hierbei um keine echten Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz. Vielmehr dürfte dies damit zusammenhängen, daß die Durchlässigkeitskurve des Zinn-(IV)-bromid-Thioharnstoffkomplexes einen für die Filtermeßbedingung ungünstigen Verlauf hat. Die nachträgliche Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes zeigte, daß diese Annahme berechtigt ist. Wenn man daher bei dieser Bestimmung auf höchste Genauigkeit Wert legt, wird man nicht mit einem Analysenfaktor rechnen, sondern mit einer Eichkurve arbeiten. Es werden dann durchaus zufriedenstellende Werte erhalten.

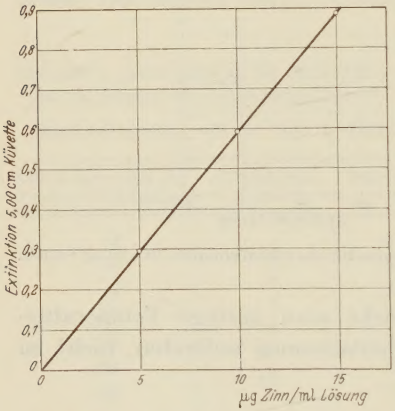


Abb. 5. Eichkurve zur Zinnbestimmung als Thioharnstoffkomplex (0—15 µg Sn/ml).

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß Zinn(IV)-Verbindungen mit Thioharnstoff gelbgefärbte Anlagerungsverbindungen bilden, die zur photometrischen Bestimmung geeignet sind. Das Absorptionsmaximum der gelben Lösung liegt unter 320 mμ, also in einem Bereich, der mit dem Filterphotometer ELKO II nicht erreichbar ist. Die Messungen erfolgten deshalb im Bereich der monochromatischen Lichtstrahlung der Quecksilberliniengruppen bei 366 mμ. Die Extinktion ist vom Säuregehalt und von der Thioharnstoffmenge abhängig. Arbeitet man in bromwasserstoffsaurer Lösung, so wendet man zweckmäßig eine Konzentration dieser Säure von 14—16% an, da in diesem Gebiet die Extinktion konstant bleibt. Oberhalb einer Thioharnstoffkonzentration von 6% nimmt die Extinktion linear mit dem Thioharnstoffgehalt zu, erreicht aber kein Gebiet, in dem die Extinktion konstant ist. Man ist daher gezwungen, das farbbildende Reagens Thioharnstoff sehr genau dosiert zuzusetzen. Die Extinktion des Komplexes zeigt auch eine Zunahme mit fortschreitender Zeit. Doch ergeben sich gleichbleibende Extinktionswerte, wenn man zwischen 20 und 30 min nach dem Auffüllen der Reagenslösungen mißt. Die Temperaturabhängigkeit der Extinktion ist gering. Kleine Temperaturänderungen in der Nähe von 20° C können vernachlässigt werden. Die photometrischen Bestimmungen können mindestens in dem Konzentrationsbereich 5,0 μg Zinn bis 80 μg Zinn je ml Lösung durchgeführt werden. Hierbei ist es zweckmäßig, mit einer Eichkurve zu arbeiten. Bei genauer Berücksichtigung der verschiedenen Versuchsbedingungen ist es möglich, das Verfahren für die Analyse von technischen Legierungen erfolgreich zu benutzen.

Literatur.

[1] NIELSCH, W., u. G. BÖLTZ: Diese Z. **142**, 321 (1954); **143**, 13 (1954). — [2] NIELSCH, W., u. G. BÖLTZ: Z. Metallkunde **45**, 380 (1954). — [3] NIELSCH, W., u. G. BÖLTZ: Diese Z. **143**, 81 (1954).

Dr. WALTER NIELSCH, (20a) Seelze/Hannover, Hannoversche Str. 33.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung Laucherthal/Hohenzollern.

Die photometrische Bestimmung des Wismuts mit Thioharnstoff.

III. Mitteilung.

Ausführung in bromwasserstoffsaurer Lösung.

Von

WALTER NIELSCH* und GERHARD BÖLTZ.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 6. April 1954.)

Im Anschluß an die Versuche der I. und II. Mitteilung[1, 2] wurden die Bedingungen für die Durchführung der Wismutbestimmung in bromwasserstoffsaurer Lösung untersucht. Hierüber wird im folgenden berichtet.

Ausführung der Wismutbestimmung in bromwasserstoffsaurer Lösung.

Die Durchlässigkeitskurven für den Wismut-Thioharnstoffkomplex in bromwasserstoffsaurer Lösung haben wir schon in unserer 1. Mitteilung[1] veröffentlicht. Aus diesen Messungen geht hervor, daß man bei Anwendung des Gerätes ELKO II zweckmäßig mit der Glühlampe und Filter S 45 E mißt. Soll der Quecksilberbrenner Verwendung finden, benutzt man das Hg-Filter 436.

Abhängigkeit der Extinktion von der Thioharnstoffkonzentration.

Wismutlösung. 100,0 mg Wismut wurden mit 100 ml Bromwasserstoffsäure unter geringer Zugabe von Brom gelöst. Das Brom wurde vorsichtig verkocht. Die Lösung wurde auf 1000 ml verdünnt, so daß die Bromwasserstoffsäurekonzentration 5% betrug. Diese Wismutlösung enthält 100 μg Wismut je ml Lösung.

Versuchsausführung. 10,00 ml der Wismutlösung wurden jeweils in einem 100 ml-Kolben mit Thioharnstofflösungen verschiedener Konzentration in 5%iger Bromwasserstoffsäure aufgefüllt.

Wie man aus der Tab. 1 und Abb. 1 feststellen kann, muß die zu untersuchende Lösung bei Benutzung der Glühlampe in Verbindung mit dem Filter S 45 E 10% Thioharnstoff, bei Verwendung des Filters Hg 436 5% Thioharnstoff enthalten, damit die Extinktionswerte konstant werden.

---

* Jetzt: Riedel-De Haën Aktiengesellschaft, Chemische Fabriken, Seelze bei Hannover.

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in bromwasserstoffsaurer Lösung von der Thioharnstoffkonzentration.*

(Wismutkonzentration 10 μg/ml in 5%iger Bromwasserstoffsäure.)

Meßbedingung: ELKO II mit Glühlampe und Filter S 45 E jeweils 1,000 cm-Küvetten gegen eine entsprechend hergestellte Blindlösung gemessen, oder ELKO II mit Quecksilberbrenner und Filter Hg 436.

%-Gehalt der Lösung an Thioharnstoff	Filter S 45 E		Filter Hg 436	
	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul
0,2	90,90	0,0414	79,10	0,1018
1,0	74,96	0,1252	45,25	0,3444
2,0	66,05	0,1801	37,10	0,4306
3,0	59,62	0,2246	34,64	0,4604
4,0	55,55	0,2553	33,33	0,4772
5,0	52,45	0,2803	32,79	0,4843
6,0	50,64	0,2955	32,81	0,4840
7,0	49,46	0,3058	—	—
8,0	48,38	0,3153	—	—
9,0	47,29	0,3252	—	—
10,0	46,21	0,3353	32,81	0,4843
11,0	46,22	0,3352	—	—
12,0	46,20	0,3354	—	—

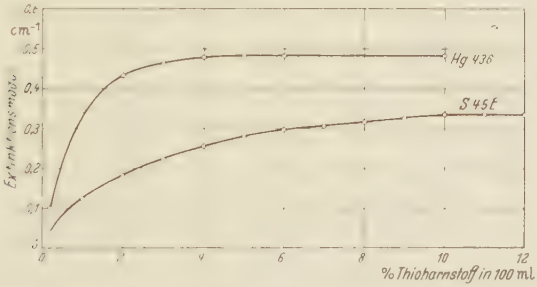


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion des Wismutthioharnstoffbromidkomplexes vom Gehalt an Thioharnstoff bei gleicher Säuremenge.

Abhängigkeit der Extinktion von der Bromwasserstoffsäurekonzentration.

Versuchsausführung. Je 10,00 ml der Wismutlösung wurden in einem 100 ml-Kolben mit bromwasserstoffsauren Thioharnstofflösungen aufgefüllt. Die Lösungen waren so angesetzt, daß die Bromwasserstoffsäure steigende Gehalte aufwies, während die Thioharnstoffkonzentration konstant 12% betrug. Der Säuregehalt der Lösungen wurde in gesonderten Versuchen titrimetrisch bestimmt.

Aus folgenden Daten (Tab. 2) und Abb. 2 (S. 170) ist ersichtlich, daß für das Filter S 45 E bei einem konstanten Thioharnstoffgehalt von 12% bei einer Säurekonzentration an Bromwasserstoff von 1,2—9,2% gleichbleibende Extinktionswerte erhalten werden. Für das Filter Hg 436 beträgt der entsprechende Säurekonzentrationsbereich 3,0—7,5%.

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in 12%iger Thioharnstofflösung von der Bromwasserstoffsäurekonzentration.* (Wismutkonzentration 10 μg/ml.) Meßbedingung: wie in Tab. 1.

%-Gehalt an Bromwasserstoffsäure	Filter S 45 E		Filter Hg 436	
	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul
0,5	44,63	0,3504	31,10	0,5072
1,2	46,20	0,3354	31,89	0,4964
3,0	46,25	0,3349	32,79	0,4843
6,0	46,22	0,3352	32,80	0,4841
7,5	46,20	0,3354	32,81	0,4840
9,2	46,23	0,3351	33,88	0,4701
10,5	46,50	0,3326	36,22	0,4411
12,0	47,83	0,3203	39,72	0,4010
14,0	52,33	0,2813	41,60	0,3809
17,0	60,24	0,2201	43,48	0,3617
21,0	66,08	0,1799	45,04	0,3464

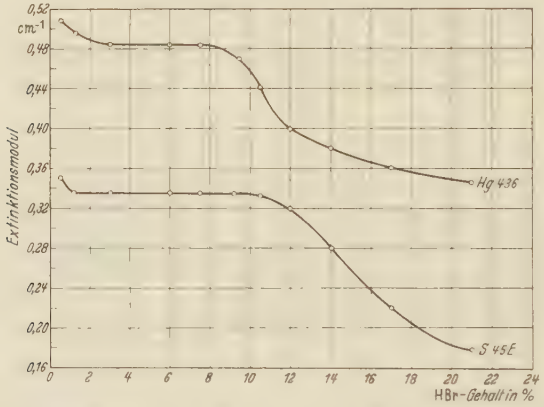


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion des Wismutthioharnstoffbromidkomplexes vom Säuregehalt bei konstanter Thioharnstoffmenge.

Abhängigkeit der Extinktion von der Temperatur.

Versuchsausführung. Es wurde eine Lösung von Wismut so mit Thioharnstoff und Bromwasserstoffsäure aufgefüllt, daß die Lösung 5% Thioharnstoff und 5% Bromwasserstoffsäure enthielt. Dann wurde diese Lösung in eine dicht schließende Küvette übergeführt, auf verschiedene Temperaturen gebracht und im Gerät ELKO II gemessen.

Aus nebenstehenden Messungen (Tab. 3) ergibt sich, daß die Temperatur nur einen geringen Einfluß auf die Ausbildung der Extinktion hat.

Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit.

In besonderen Versuchen, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden kann, wurde festgestellt, daß die Extinktion nach Reagenszugabe sofort konstant ist und sich mindestens über 3 Std nicht ändert.

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in bromwasserstoffsaurer Lösung von der Temperatur.*

Meßbedingung: Filter S 45 E mit Glühlampe, sonst wie in Tab. 1.

Meßtemperatur ° C.	Temp.-diff. °C	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul	Δ E	Δ E/Δ T
11		41,88	0,3780		
	5			0,0011	0,0002
16		41,99	0,3769		
	3			0,0012	0,0004
19		42,10	0,3757		
	3			0,0005	0,0001
22		42,15	0,3752		
	6			0,0016	0,0002
28		42,31	0,3736		
	7			0,0015	0,0002
35		42,45	0,3721		

Aufstellung einer Eichkurve und Erfüllung des BEERschen *Gesetzes.*

Von der Wismutlösung wurden steigende Mengen jeweils in einem 100 ml-Kolben mit bromwasserstoffsaurer Thioharnstofflösung zur Marke aufgefüllt. Die Bedingungen waren so gewählt, daß die Konzentration an Thioharnstoff 12% und an Bromwasserstoffsäure 5% betrug. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4. *Aufstellung einer Eichkurve und Erfüllung des* BEERschen *Gesetzes.*

Meßbedingung: wie in Tab. 1.

Wismutkonz. in μg je ml Lösung	Filter S 45 E			Filter Hg 436		
	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul	Extinktionskoeffizient (je μg Wismut je ml Lösung)	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul	Extinktionskoeffizient (je μg Wismut je ml Lösung
3,0	79,62	0,0990	0,0330	71,60	0,1451	0,0484
6,0	63,09	0,2000	0,0333	51,24	0,2904	0,0484
10,0	46,25	0,3349	0,0335	32,81	0,4840	0,0484
14,0	34,15	0,4666	0,0333	21,14	0,6749	0,0482
20,0	21,68	0,6639	0,0332	10,92	0,9618	0,0480

Für Messungen, die keinen besonderen Genauigkeitsgrad beanspruchen, kann mit einem mittleren Extinktionskoeffizienten gerechnet werden. Für präzise Messungen ist es erforderlich, mit einer Eichkurve zu arbeiten.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Bestimmung des Wismuts mit Thioharnstoff in bromwasserstoffsaurer Lösung auf photometrischem Wege mit dem Gerät ELKO II durchgeführt werden kann. Hierbei benutzt man zweck-

mäßig das Gerät mit der Glühlampe und Filter S 47 E oder den Quecksilberbrenner in Verbindung mit Filter Hg 436. Damit die Extinktion des gelbgefärbten Komplexes von der Thioharnstoffkonzentration unabhängig wird, muß die Lösung bei Benutzung des Filters S 45 E mindestens 10% Thioharnstoff, bei Benutzung des Filters Hg 436 mindestens 5% Thioharnstoff enthalten. Auch die Bromwasserstoffsäure übt einen Einfluß auf die Ausbildung der Extinktion aus. Wenn man die Messung mit dem Filter S 45 E durchführt und den Thioharnstoffgehalt mit 12% konstant hält, so darf die Bromwasserstoffkonzentration zwischen 1,2—9,2% betragen, um gleichbleibende Extinktionswerte zu erhalten. Benutzt man das Filter Hg 436 bei der gleichen Thioharnstoffkonzentration, so muß der Bromwasserstoffgehalt zwischen 3,0—7,5% liegen. Die Temperatur übt nur einen geringen Einfluß auf die Ausbildung des Thioharnstoff-Wismutkomplexes aus. Die Extinktion ist zeitunabhängig. Die Extinktionswerte ändern sich innerhalb 3 Std nach Zusammengeben der Reagenslösungen nicht. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Das Verfahren besitzt erhebliche praktische Bedeutung, da sich sehr viele Metallegierungen in denen Wismut zu bestimmen ist, mit Hilfe von Bromwasserstoffsäure und Brom sehr schnell lösen lassen.

Literatur.

[1] Nielsch, W., u. G. Böltz: Diese Z. **142**, 321 (1954). — [2] Nielsch, W., u. G. Böltz: Diese Z. **143**, 13 (1954).

Dr. Walter Nielsch, Seelze/Hannover, Hannoversche Str. 33.

Aus dem Forschungslaboratorium der Farmitalia S.p.A., Gruppo Montecatini, Milano.

Ein neues Reagens für die quantitative Bestimmung des Pikrat-Ions: das 4-Octoxy-phenyl-guanidiniumchlorid.

Von

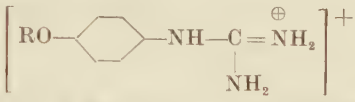
Claudio Pasini und Alberto Vercellone.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 20. April 1954.)

Die Feststellung, daß das 4-Lauroxy-phenyl-(1-3)-diguanidiniumchlorid die anderen „Invertseifen" fehlende Eigenschaft besitzt, ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Pikrat zu bilden[2], hat uns veranlaßt, die Anwendbarkeit dieser Substanz als Reagens für die Pikrinsäure zu versuchen. Das Reagens erwies sich aber als unbrauchbar. Beim allmählichen Zusatz seiner Lösung zu einer Pikrinsäurelösung fällt wohl zuerst das Dipikrat aus; dieses löst sich jedoch im Reagensüberschuß wieder auf (Bildung des Monopikrats).

Wir haben deshalb einige Verbindungen der Reihe der 4-Alkoxy-phenyl-guanidiniumsalze*



d. h. jene, in denen R Methyl bzw. Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, Isoamyl, n-Octyl, n-Dodecyl (Lauryl), n-Hexadecyl (Cetyl) ist, dargestellt, die, weil sie nur eine Guanidiniumgruppe haben, den beschriebenen Übelstand also nicht zeigen können.

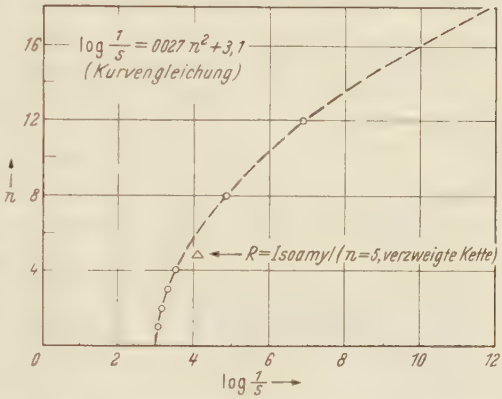


Abb. 1. Löslichkeit der 4-Alkoxy-phenyl-guanidiniumpikrate in Abhängigkeit von der Größe der R-Gruppe.

Abb. 1 zeigt, wie die Löslichkeit der 4-Alkoxy-phenyl-guanidiniumpikrate sich mit der R-Veränderung ändert; auf der Abszisse sind die bei 15° C bestimmten Werte von $\log \frac{1}{S}$ aufgetragen (S = Sättigungskonzentration in Mol/Liter**), während auf der Ordinate die Kohlenstoffatomzahlen n der R-Kette wiedergegeben sind. Die gestrichelte Kurve ist eine Parabel, deren Gleichung

$$\log \frac{1}{S} = 0{,}027\, n^2 + 3{,}1 \qquad \text{ist.}$$

Das Diagramm läßt die Unmöglichkeit voraussehen, den S-Wert für die Verbindung, in der n = 16 ist, unmittelbar zu bestimmen, was tatsächlich auch zutrifft.

Die Lage des Löslichkeitswertes der Isoamylverbindung läßt außerdem erwarten, daß bei gleicher n-Zahl die Verbindung mit der verzweigten R-Kette unlöslicher ist als jene mit der normalen***.

Unter den untersuchten Verbindungen eignet sich das 4-Octoxy-phenyl-guanidiniumchlorid für die quantitative Bestimmung der Pikrin-

* Die Darstellung wird in einer anderen Mitteilung beschrieben werden, welche die Anwendung dieser Stoffe zur Umwandlung der Pikrate der organischen Basen in andere Salze betrifft.

** Weil es sich um Salze handelt, in denen das Anion und das Kation einwertig sind, ist auch $S = \sqrt{\text{Löslichkeitsprodukt}}$.

*** Es sind Versuche im Gange über die Möglichkeit, diese Stoffe in der quantitativen Bestimmung anderer Anionen, z. B. NO_3^- zu verwenden.

säure am besten, weil es bei guter Wasserlöslichkeit ein hinreichend schwer lösliches Pikrat gibt.

Wie Abb. 2 zeigt, gelingt es, mit dreifachem Überschuß der Verbindung, das Pikrat-Ion quantitativ zu fällen. Man kann im p_H-Bereich 2,5—9,2 arbeiten (Tab. 2) und die Pikrinsäure noch in der Verdünnung 0,000083 n genau erfassen (Tab. 3). In den verdünnten Lösungen haben etwa anwesende andere organische Substanzen im allgemeinen einen geringen Einfluß. Man kann deshalb den Pikrinsäuregehalt von organischen Pikraten mit genügender Genauigkeit direkt bestimmen. Aus all dem geht hervor, daß das neue Reagens unter verschiedenen Gesichtspunkten besser geeignet ist als „Nitron", das die einzige bis jetzt für ähnliche Zwecke angewandte Substanz ist[1].

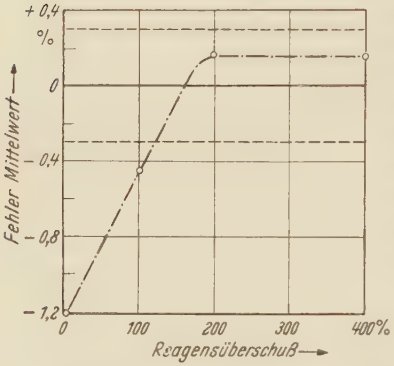


Abb. 2. Einfluß der Reagensmenge auf die Vollständigkeit der Pikrinsäurefällung.

Quantitative Bestimmung des Pikrat-Ions.

(In Mitarbeit von Severina Coda.)

Darstellung des Reagenses. Man fügt 0,2944 g 4-Octoxy-phenyl-guanidiniumcarbonat zu dem in einem 100 ml-Meßkolben befindlichen Gemisch von 11 ml 0,1 n Salzsäure und 10—15 ml destilliertem Wasser und erhitzt auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung des festen Körpers. Dann verdünnt man fast bis zur Marke mit destilliertem Wasser, läßt abkühlen und bringt endgültig auf Volumen. Diese Lösung ist in bezug auf 4-Octoxy-phenyl-guanidiniumchlorid genau 0,01 normal und reagiert durch überschüssige Salzsäure sauer.

Ausführung der Bestimmung. Man erhitzt die Pikrinsäurelösung in einem Erlenmeyer-Kolben auf 40—70° C, fügt unter Rühren das Reagens allmählich hinzu und läßt abkühlen. Nach mehreren Stunden filtriert man den Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel oder durch einen Trichter mit Glasnagel und Filterscheibe. Kolben und Filter werden wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen. An den Kolbenwänden bleibt jedoch eine gewisse Menge Niederschlag haften. Der Kolben und der Trichter (oder der Glasfiltertiegel) mit dem Niederschlag werden 1 Std im Ofen bei 105° C getrocknet; hierauf löst man die Niederschlagsteilchen im Kolben mit destilliertem Aceton, gießt die Lösung durch das Filter, löst den gesamten Niederschlag und sammelt die Acetonlösung in einem tarierten Gefäß (Kapselchen, Wägeglas oder dergleichen). Man verdampft das Aceton bei 50—60° C und trocknet hierauf bis zur Gewichtskonstanz bei 105—110° C. 1 Gew.-Tl. Niederschlag entspricht 0,465 Gew.-Tln. Pikrinsäure.

Einfluß des Reagensüberschusses.

In der Tab. 1 sind die Ergebnisse von zahlreichen Bestimmungen zusammengefaßt, die mit je 5 ml 0,01 n Pikrinsäurelösung (mit Wasser auf 145 ml verdünnt) ausgeführt wurden. Der Gehalt der Lösung beträgt 11,45 mg Pikrinsäure, entsprechend 24,62 mg 4-Octoxy-phenyl-guanidiniumpikrat.

Tabelle 1.

Zahl der gültigen ausgeführten Bestimmungen	ml Reagens	% Reagensüberschuß	p_H-Wert des Filtrates (etwa)	Mittelwerte der Auswaagen* mg	% Fehler mittel	% Abweichungsmittel
12	5,5	10	3,5	24,32	— 1,22	± 0,480
12	10,0	100	3,5	24,51	— 0,45	± 0,440
12	15,0	200	3,5	24,66	+ 0,16	± 0,465
12	25,0	400	3,5	24,66	+ 0,16	± 0,365

* Es wurde eine gewöhnliche analytische Galileo-Sartorius DP 3-Waage angewandt.

In Abb. 2. ist die Änderung des Fehlermittelwertes mit der Steigerung des Reagensüberschusses dargestellt: wie man sieht, wird das Massenwirkungsgesetz qualitativ befolgt.

Einfluß des p_H-Wertes.

Tab. 2 enthält die Ergebnisse von Versuchen, bei denen das Reagens durch einen geringen Pikrinsäureüberschuß in Lösungen von verschiedenen p_H-Werten gefällt wurde.

140 ml destilliertes Wasser und 5 ml Reagens wurden mit 5,5 ml 0,01 n Natriumpikratlösung ausgefällt; der gewünschte p_H-Wert wurde einfach dadurch erhalten, daß man dem destillierten Wasser von vornherein geringe Mengen Salzsäure oder Natronlauge zusetzte.

Tabelle 2.

Zahl der gültigen ausgeführten Versuche	p_H-Wert		p_H-Endwert	Mittelwerte der Auswaagen mg	% Fehlermittel
	Reagens	Wasser			
11	3,6	2,5	2,5—2,8	24,245	— 1,51
12	4,8	5,0	5,9—6,5	24,32	— 1,21
11	4,1—4,8	7,1—7,4	6,6—7,4	24,31	— 1,26
11	3,3	10,5	8,7—9,2	24,37	— 1,02

Wie man sieht, entsprechen die Mittelwerte der Wägungen und der Fehler etwa jenen der ersten Reihe der Tab. 1, in denen der Reagensüberschuß für eine vollständige Ausfällung nicht ausreicht.

Einfluß der Verdünnung.

In der Tab. 3 sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt, die den Einfluß der Verdünnung zeigen sollen. 5 ml 0,01 n Pikrinsäurelösung wurden der angegebenen Menge von destilliertem Wasser hinzugefügt; die Lösungen wurden auf 50° C erhitzt und mit 15 ml Reagens (200%iger Überschuß) auf einmal versetzt.

Tabelle 3.

Zahl der gültigen ausgeführten Versuche	ml Wasser	ungefähre Normalität der Pikrinsäurelösung	p_H-Endwert	Mittelwerte der Auswaagen mg	% Fehlermittel
2	300	n/6000	3,8	24,65	+ 0,12
2	600	n/12000	4,3	24,4	— 0,89

Wenn man das Reagens in die sehr verdünnte Lösung des Pikrat-Ions *allmählich* einträgt, kann es geschehen, daß zunächst kein Niederschlag entsteht. Die Ausfällung erfolgt sehr langsam und die Lösung bleibt lange übersättigt.

Quantitative Bestimmung des Pikrinsäuregehaltes einiger organischer Pikrate.

In der Tab. 4 sind die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung der Pikrinsäure in einigen organischen Pikraten wiedergegeben. Diese Bestimmung wurde nach der S. 174 angegebenen Vorschrift ausgeführt.

Tabelle 4.

Analysierte Substanz	Einwaage mg	ml destill. Wasser	ml Reagens	Niederschlagsmenge mg	% Pikrinsäure ber.	% Pikrinsäure gef.
Murexindipikrat	21,2	100	12	30,5	67,23	66,94
„	20,9	100	12	30,1		67,01
Erzynindipikrat	15,0	50	10	22,4	69,91	69,47
„	10,8	50	7	16,1		69,36
Cholinpikrat	33,6	100	20	49,4	68,95	68,41
„	20,8	200	23	31,0		69,30
„	19,2	200	29	28,7		69,50
Aminoessigsäurepikrat	21,6	200	30	34,4	75,30	74,06
„	19,5	200	32	30,9		73,68
„	21,1	200	34	33,8		74,49

Literatur

[1] Desvergnes, M. L.: Monit. sci. (5) **13**, 208 (1923). — Busch, M.: Ber. dtsch. chem. Ges. **38/1**, 861 (1905). — [2] Pasini, C., A. Vercellone, u. V. Erspamer: Liebigs Ann. Chem. **578**, 6 (1953).

Prof. Dr. Alberto Vercellone, Milano, Via dei Gracchi, 35 (Italien).

Aus dem Forschungslaboratorium der Diamalt-A.G., München.

Über die optischen Eigenschaften von l-Cystin.

Von

Raimund Maurenbrecher.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 7. Mai 1954.)

Der *Drehwert* einer Aminosäure ist eine der wesentlichsten Konstanten dieser Verbindungen und ein wichtiges Kriterium für ihre Reinheit.

Da bisher über die Bezugskonstanten des *Cystindrehwertes* — das sind also 1. Temperatur bei der Messung, 2. Art des Lösungsmittels und dessen Konzentration, 3. Konzentration der Lösung — keine genauen

Angaben in der Literatur zu finden sind, dann aber auch die Angaben verschiedener Autoren selbst bei gleichgewählten Bezugskonstanten nie Übereinstimmung zeigen, erhebt sich die Frage, ob diese Unstimmigkeiten darauf beruhen, daß die verschiedenen Autoren zu ihrer Cystindrehwertsbestimmung Cystin verschiedener Reinheit verwendeten oder darauf, daß der Einfluß der drei obengenannten Bezugskonstanten auf den Cystindrehwert bisher nicht genügend bekannt, bzw. unterschätzt wurde. Bei der leichten Racemisierbarkeit von l-Cystin ist von vornherein anzunehmen, daß verschiedene Forscher zu ihren Messungen niemals Cystin gleicher Reinheit verwendet hatten und naturgemäß schon aus diesem Grunde keine einheitlichen Angaben über den l-Cystindrehwert vorliegen können. Diese Unklarheit in den Drehwertsangaben der Literatur hinsichtlich der Bezugskonstanten bei der Cystindrehwertsbestimmung machte es notwendig, die Frage des Einflusses dieser Bezugskonstanten, über den bisher offensichtlich wenig bekannt ist, auf den Drehwert dieser Aminosäure einmal eingehend zu untersuchen.

Einfluß der Temperatur auf die optische Drehung des Cystins.

Im allgemeinen spielt die Temperatur der Lösung bei der Drehwertsbestimmung einer optisch aktiven Substanz nur eine geringe Rolle. Ihr Einfluß auf den Drehwert ist z. B. bei Kohlenhydraten nach der bekannten Formel:

$$(a_D)^{20} = (a_D)^t + (a_D)^t \cdot 0{,}000461 \cdot (t—20)$$

zu errechnen.

Es sind bisher nur wenige Ausnahmen von dieser Regel bekannt. Zu diesen gehören unter anderen z. B. Äpfelsäure und Weinsäure.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf den Drehwert von Cystin machten wir aber die interessante Feststellung, daß der Drehwert des Cystins *in hohem Maße von der Temperatur abhängig* ist.

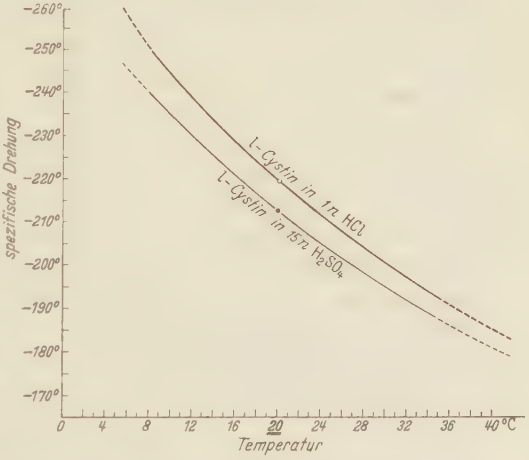


Abb. 1.
Einfluß der Temperatur auf den Drehwert des Cystins.

Die Untersuchung, die in einem Meßbereich von $+8°$ bis $+35°$ C ausgeführt wurde, ergab, daß der Drehwert von l-Cystin mit steigender Temperatur stark absinkt. Die Temperaturabhängigkeit des Cystin-Drehwerts drückt sich in Kurven aus, die für ein normales Cystin in n Salzsäure und in 15 n Schwefelsäure als Lösungsmittel aufgestellt wurden (Abb. 1). Für beide Lösungsmittel gilt die gleiche Art der Abhängigkeit

des Drehwerts von der Temperatur. Über den Betrag dieser Drehwertsänderung durch den Einfluß der Temperatur ergeben die beiden Kurven folgendes: Bei + 8° C erreicht der Drehwert des Cystins den Betrag von $(a_D)^8 = -253°$, während er bei + 32° C bis auf den Wert von — 197° absinkt. Es handelt sich hier nicht etwa um eine Racemisierung des Cystins durch das Lösungsmittel bei der höheren Temperatur. Der niedrige Drehwert der hohen Temperaturen steigt nämlich wieder an, wenn die Raumtemperatur gesenkt wird, wobei für jede Temperatur die einmal gefundenen Drehwerte reproduzierbar sind.

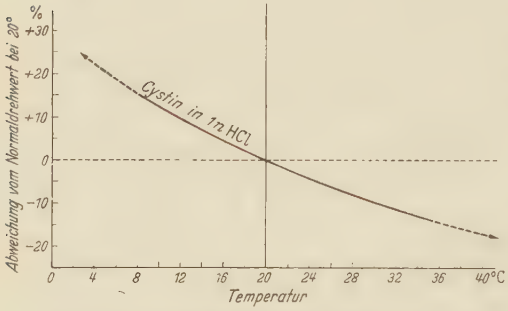


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Drehwertes von Cystin bezogen auf den Normaldrehwert bei 20° C.

Die Drehwerttemperaturabhängigkeitskurven lehren uns, daß sich der *Temperaturgradient*, also die Änderung des Drehwerts je Grad Temperaturerhöhung in dem gemessenen Temperaturgebiet *stetig ändert*. Immerhin ist diese Änderung nicht sehr erheblich, so daß man in einem bestimmten *kleineren* Meßbereich die Änderung des Drehwerts mit der Temperatur durch eine lineare Funktion mit einem *mittleren Temperaturgradienten* darstellen kann. Dieser wird aus den Messungen in Abb. 1 in der Nähe von 20° C zu — 2,2° gefunden. Es gilt also für den „Normaldrehwert" des Cystins bei 20° C $(a_D)^{20} = (a_D)^t - (a_D)^t \cdot 0{,}01 \cdot (t-20)$.

Für Meßtemperaturen außerhalb des angegebenen Bereiches ist es wegen der stetigen Änderung des Temperaturgradienten mit der Temperatur zweckmäßig, den Normaldrehwert an Hand der aufgestellten Kurven zu ermitteln, wozu man praktischerweise die Kurve (Abb. 2) benützt, die die prozentuale Abweichung des Drehwerts vom Normaldrehwert bei Temperaturänderung wiedergibt.

Da in kleineren Kurvenbereichen weitestgehend Parallelität der Drehwertstemperaturkurven für verschiedene Säurekonzentrationen herrscht, können ohne weiteres die für n Säure festgelegten Verhältnisse auch auf andere Normalitäten übertragen werden, falls dazu die Notwendigkeit bestehen sollte.

Die Messungen der Drehwerttemperaturabhängigkeit des Cystins wurden mit einem Cystin vom Normaldrehwert $(a_D)^{20} = -220°$ durchgeführt. Es ist selbstverständlich, daß der Verlauf dieser Kurven auch für Cystine anderer Qualität, also mit einem mehr oder weniger großen Gehalt an Racemat der gleiche ist, da der Temperatureinfluß auf die Drehung der Recematkomponente, die ja gleich Null ist, wegfällt. Temperaturdrehwertkurven anderer Cystine, sofern ihr von der Norm von 220° abweichender Drehwert nur durch einen Gehalt an Racemat

und nicht etwa durch Beimischung von anderen optisch aktiven Substanzen bedingt ist, verlaufen also streng parallel mit den obigen Kurven; es verschiebt sich lediglich die Lage der Kurve, d. h. ihr Abstand zur Abszisse. Es kann also von jedem beliebigen Cystin der Normaldrehwert aus dem bei irgendeiner Temperatur gemessenen Drehwert ermittelt werden.

Einfluß der Art und Konzentration des Lösungsmittels auf die optische Drehung des Cystins.

Hier sind die Angaben in der Literatur oft sehr widersprechend oder sie fehlen überhaupt, so daß die Vermutung berechtigt ist, daß der Einfluß der Lösungsmittelkonzentration auf den Cystindrehwert bisher nicht bekannt war oder zum mindesten unterschätzt wurde.

Die Art des Lösungsmittels beeinflußt den Drehwert einer optisch aktiven Substanz wesentlich. Es gibt kaum eine optisch aktive Substanz, deren Drehwert nicht eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigen würde — man denke z. B. an viele Alkaloide oder Kohlenhydrate, deren Drehwert sich durch die Wahl eines anderen Lösungsmittels so verschieben kann, daß er nahezu den Betrag der enantiomeren Form erreicht. Diese Verschiebung wird meistens durch organische Lösungsmittel hervorgerufen; sie hat ihre Ursache in einer Wechselwirkung zwischen den Molekülkräften des Lösungsmittels und der gelösten Substanz.

Daß bei der Aminosäure „Cystin" mit ihrem amphoteren Charakter ähnliche Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der üblichen Lösungsmittel, also Mineralsäure resp. Lauge und Cystin sich zeigen müssen, und dementsprechend Drehwertsänderungen bei verschiedenen Lösungsmitteln auftreten, ist zu erwarten. Gleichzeitig muß natürlich auch die Stärke der Säure, bzw. Lauge auf den Drehwert der Aminosäure einen gewissen Einfluß ausüben. Die in der Literatur auch in diesem Punkt herrschende Unsicherheit gab den Anlaß, die Frage der Abhängigkeit des Cystindrehwertes von der Art und Konzentration des Lösungsmittels näher zu untersuchen. An Hand der Drehwertsmessungen, die für ein Cystin mit dem Drehwert —220° (gemessen in n Salzsäure bei 20° C) in Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration durchgeführt wurden, lassen sich die in Abb. 3 aufgezeigten Kurven über die Abhängigkeit des Cystindrehwertes von der Lösungsmittelkonzentration aufstellen, die einmal die praktische Bedeutung haben, daß an ihnen für jede beliebige Säurekonzentration der dazugehörige Cystindrehwert abgelesen werden kann, die andererseits aber auch interessante Vergleiche über die Drehwertsbeeinflussung zulassen.

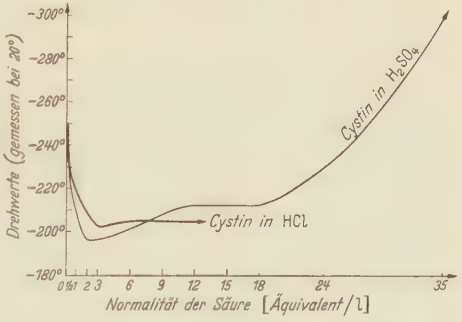


Abb. 3. Einfluß der Konzentration an Salzsäure und Schwefelsäure auf den Drehwert des Cystins.

Die Messungen des Cystindrehwerts in Lösungsmitteln verschiedener Art und Konzentration sind in Tab. 1 zusammengestellt:

Tabelle 1. *Abhängigkeit des l-Cystindrehwerts von der Art und Konzentration des Lösungsmittels.*

Salzsäure			*Schwefelsäure*			*Natronlauge*	
Konzentration in		Drehwert des Cystins	Konzentration in		Drehwert des Cystins	Konzentration in Äquiv.	Drehwert des Cystins
Äquiv.	Gew.-%		Äquiv.	Gew.-%			
0,1 n		—247,0°	0,1 n		—250,0°	0,1 n	—81,7°
0,25	ca. 1	—237,6°	0,25	ca. 1,2	—228,7°		
0,5	ca. 1,8	—226,2°	0,5	2,4	—221,3°		
1,0	ca. 3,5	—219,8°	1,0	4,8	—207,8°	1,0	—83,7°
			2,0	9,8	—196,2°		
3,0	10,5	—202,5°	3,0	13,7	—196,5°		
6,0	20,0	—205,7°	6,0	25,2	—201,2°	6,0	nicht meßbar wegen Zersetz.
			9,0	35,0	—208,1°		
12,6	38,5 (konz.)	—205,6°	12,0	44,0	—212,8°		
			15,0	52,0	—212,5°	Lösungsm. NH_3	
			18,0	59,2	—212,4°	etwa 3 n	—101°
			24,0	72,0	—229,4°		
			35,4	95,0 (konz.)	—299,5°		

Die Tabelle der Meßwerte zeigt uns zunächst, daß die alkalischen Lösungsmittel (Ammoniumhydroxyd und Natronlauge) einen stark erniedrigenden Einfluß auf den Cystindrehwert ausüben, während die sauren Lösungsmittel, also Schwefelsäure und Salzsäure, wiederum eine Gruppe für sich bilden. Man kann also bezüglich des Einflusses auf den Drehwert direkt von einer sauren und einer alkalischen Lösungsmittelkonstante sprechen. Weiterhin zeigt sich, daß auch innerhalb der beiden Gruppen — wenn man Lösungsmittel normaler Konzentration miteinander vergleicht — bestimmte ähnliche, wenn auch geringere Drehwertsunterschiede bestehen. Die Differenz der Drehwerte von Cystin in Salzsäure und Schwefelsäure der Normalität 1 beträgt z. B. 12—13°, die zwischen Ammoniak und Natronlauge 17°. Die Konzentrationsabhängigkeitskurven weisen noch verschiedene andere interessante Erscheinungen auf: Bei der Konzentration 0,1 n und darunter besitzt Cystin in Schwefelsäure und in Salzsäure nahezu den gleichen Drehwert. Von da ab sinkt der Drehwert des Cystins mit steigender Säurekonzentration sehr stark ab, um in beiden Säuren bei einer Normalität von ungefähr 2—3 n ein Minimum zu erreichen. Gleichzeitig erhöht sich die Differenz des Cystindrehwerts in beiden Säuren bis zu dem oben erwähnten Maximalwert von 12—13°. Von diesem Punkt ab zeigen beide Säuren nun ein voneinander abweichendes Verhalten. Während die Kurve für Salzsäure von der Konzentration $n = 6$ ab bis zur höchstmöglichen

Salzsäurekonzentration (38%ig) streng parallel mit der X-Achse verläuft (d. h. also sich der Drehwert des Cystins trotz steigender Säurekonzentration überhaupt nicht mehr ändert), beginnen die Cystindrehwerte in Schwefelsäure von einer Säurekonzentration $n = 3$ ab wieder zu steigen. Bei der Konzentration $n = 7{,}5$ besitzt das Cystin in beiden Säuren den gleichen Drehwert, die Kurven für Salzsäure und Schwefelsäure schneiden sich in diesem Punkte. Im Schwefelsäurekonzentrationsbereich von $n = 12$—18 bleiben dann die Cystindrehwerte wieder gleich, um von hier ab mit wachsender Säurekonzentration sehr stark anzusteigen. Dieser Drehwertsanstieg verläuft, wie die Kurve für H_2SO_4 zeigt, logarithmisch bis zur höchstmöglichen Säurekonzentration von etwa 95%. Bei dieser Konzentration wird zugleich der höchste bisher beobachtete Cystindrehwert von $a_D = -300°$ gemessen.

In Natronlauge ließ sich kein wesentlicher Konzentrationseffekt feststellen.

Von der Gültigkeit der Abhängigkeit des Drehwerts von der Lösungsmittelkonzentration für Cystine, deren Drehwert von der Norm von —220° (bezogen auf n Salzsäure und 20° C) abweicht, gilt das gleiche, was diesbezüglich schon bei der Temperaturabhängigkeit des Drehwerts gesagt wurde.

Einfluß der Cystinkonzentration auf die optische Drehung des Cystins.

Dieser für die Festlegung des Normaldrehwertes wichtige Einfluß war bisher beim Cystin in den Literaturangaben vernachlässigt worden. Offensichtlich war dabei immer die stillschweigende Annahme gemacht worden, daß die Konzentration der Cystinlösung keinen wesentlichen Faktor beim Zustandekommen des Drehwerts darstellen würde.

Unsere Versuche, die an Cystinlösungen verschiedener Konzentration ausgeführt wurden, bestätigen, daß der Einfluß der Konzentration der Cystinlösung auf den Drehwert nur eine so geringe Rolle spielt, daß er selbst bei großen Konzentrationsunterschieden praktisch nicht in Erscheinung tritt. Zum Beispiel besteht zwischen den Drehwerten einer 0,3- und einer 7%igen Cystinlösung in n Salzsäure kein Unterschied. Der Drehwert des Cystins ist also weitestgehend konzentrationsunabhängig.

Zusammenfassung.

Entgegen früheren Feststellungen hat sich bezüglich des Temperatureffekts des Cystindrehwerts ergeben, daß der Temperaturgradient des Drehwerts keine Konstante, sondern ebenfalls temperaturabhängig ist, wie es in den Kurven zum Ausdruck kommt.

Die Untersuchungen über den Einfluß der Art und Konzentration des Lösungsmittels auf den Drehwert des Cystins erstreckten sich auf die Lösungen in Salzsäure, Schwefelsäure, Natronlauge und Ammoniak. Die charakteristischen Einflüsse werden eingehend diskutiert.

Die Konzentration der Lösung an Cystin selbst beeinflußt den Drehwert nicht nachweisbar.

Für die Bestimmung der Drehwerte stärker ins Gewicht fallende Abweichungen von der Norm, die durch den Einfluß von Temperatur und Lösungsmittel bedingt sind, wurden auch bei anderen Aminosäuren, z. B. bei Tyrosin und Leucin, gefunden.

Dr. R. Maurenbrecher, München, Friedrichstr. 18.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Mainz.

Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbaminate in der Analyse.

II. Mitteilung*.

Die Bildung der Metall-Diäthyldithiocarbaminate und ihre Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung.

1. Teil.

Von
Helmut Bode.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 11. Mai 1954.)

Seit den ersten Veröffentlichungen von Delépine[10, 11] über die Brauchbarkeit des Diäthyldithiocarbaminates** für analytische Zwecke haben eine größere Anzahl von Autoren dieses Reagens sowie auch andere disubstituierte Dithiocarbaminate bei quantitativen und auch qualitativen Arbeiten benutzt. Eine Übersicht hierüber gibt Welcher[37]. Weitere Veröffentlichungen, die sich mit diesem Gegenstand befassen, sind in neuester Zeit erschienen[6, 7, 12, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 35, 36]. Der überwiegende Teil dieser Arbeiten ist in der Anlage auf einen speziellen Analysenzweck zugeschnitten. Das Verhalten von Elementen, die nicht bestimmt werden sollen, ist deshalb gewöhnlich nur dann angegeben, wenn sie unter den Bedingungen der jeweils mitgeteilten Arbeitsvorschrift stören und in den Materialien, auf deren Untersuchung die Verfahren abgestimmt sind, in merklichen Mengen vorkommen. Soweit Arbeiten umfassenderen Charakters veröffentlicht wurden[5, 18, 23], enthalten sie nur qualitative oder höchstens halbquantitative Angaben, die im übrigen nicht ohne Widersprüche sind.

Die verbreitete Anwendung, welche die disubstituierten Dithiocarbaminate in der praktischen Analyse gefunden haben, ließ es zweckmäßig erscheinen, systematische quantitative Untersuchungen über das Verhalten der verschiedenen Elemente zu diesen Reagenzien durchzuführen,

* I. Mitt. vgl. Bode, H.[2].

** Im folgenden als DDTC bezeichnet.

da erst dann die zahlreichen analytischen Möglichkeiten, die DDTC bietet, voll ausgeschöpft werden können, wenn für alle Elemente vergleichbare und exakte Unterlagen vorhanden sind.

Die vorliegenden Versuche wurden unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten durchgeführt: 1. im Hinblick auf eine mögliche quantitative Bestimmung des betreffenden Elementes; 2. im Hinblick auf die Verwendbarkeit des Reagenses zu quantitativen Trennungen. Für den ersten Zweck kamen vorzugsweise photometrische Methoden in Betracht, da sich die Untersuchungen auf Arbeiten mit kleinen Mengen von Elementen beschränken sollten. Es wurden die Absorptionsspektren der Lösungen von Metall-DDTC-Verbindungen in CCl_4 aufgenommen und auf ihre Eignung zu quantitativen Messungen untersucht. Ferner wurde die Möglichkeit geprüft, ob sich die Messung der bei Reagenszusatz zu einer Lösung der verschiedenen Elemente auftretenden Trübung zu quantitativen Bestimmungen eignet. Im Hinblick auf die Verwendbarkeit des Reagenses zu quantitativen Trennungen wurde besonders der Einfluß des p_H-Wertes und der Anwesenheit von Komplexbildnern wie KCN oder Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) auf die Extrahierbarkeit und die Fällbarkeit der verschiedenen Elemente studiert.

Reagenzien und Apparaturen. Es wurden die gleichen Reagenzien und Apparaturen benutzt, wie sie in der 1. Mitteilung über die Anwendbarkeit von DDTC in der Analyse beschrieben wurden[2].

Metallsalzlösungen. Sie wurden durch Auflösen reiner Metalle oder als Wägeform geeigneter Verbindungen hergestellt. Durchweg wurden p. a.-Präparate des Handels ohne weitere Reinigung verwendet. Substanzen, die nicht in ausreichender Reinheit zur Verfügung standen, wurden vorher besonders gereinigt. Je 100 ml dieser Lösungen wurden 2,0 g Weinsäure bzw. NH_4Cl zugesetzt, um die Bildung schwerlöslicher Niederschläge zu vermeiden, wenn bei den Versuchen die metallsalzhaltigen Lösungen nach Zusatz von Puffersubstanzen auf p_H-Werte zwischen 4 und 11 eingestellt werden sollten. Die Stammlösungen enthielten 500 μg des zu untersuchenden Elementes je Milliliter und wurden bei Bedarf entsprechend verdünnt.

Pufferlösungen. Es wurden die von Sörensen und Clark angegebenen Puffergemische verwendet, und zwar für p_H 4–6 Citratpuffer, für p_H 6—8 Phosphatpuffer, für p_H 8—10 Boratpuffer und für p_H 10—11 Glykokollpuffer. Wenn sich bei den Untersuchungen zeigte, daß die genannten Puffersubstanzen irgend einen Einfluß auf die Bildung der gerade untersuchten Metall-DDTC-Verbindung ausübten, wurden Natriumacetat-Essigsäurepuffer oder Gemische von $NaHCO_3$, Na_2CO_3 und NaOH angewandt.

A. Das Aufnehmen der Absorptionsspektren.

1. Elemente, die sich mit DDTC und CCl_4 bei p_H-Werten oberhalb 8 extrahieren lassen.

Wie an anderer Stelle mitgeteilt[2], zeigen Lösungen von DDTC unterhalb etwa 390 mμ eine merkliche Lichtabsorption, so daß man bei Messungen in diesem Wellenlängenbereich zweckmäßig unter Bedingungen arbeitet, bei denen das Reagens durch CCl_4 nicht merklich extrahiert wird, was bei p_H-Werten oberhalb 8 der

Fall ist. Da sich gezeigt hatte, daß die mit den verschiedenen Elementen bei DDTC-Zusatz erhaltenen Fällungen sich durchweg glatt in CCl_4 lösen, wurde zunächst bei jedem Element festgestellt, ob es sich bei p_H 9 mit DDTC fällen läßt. Bei denjenigen Elementen, bei denen dies der Fall ist, wurde beim Aufnehmen der Absorptionsspektren folgendermaßen verfahren:

Die mit Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ auf p_H 8,5 eingestellte Lösung, die Weinsäure oder NH_4Cl enthielt, um ein Ausfallen des jeweils untersuchten Elementes als Hydroxyd oder Carbonat zu vermeiden, wurde mit 1 ml Reagenslösung, enthaltend 5,0 mg DDTC, versetzt und dann mit 10 + 10 + 5 ml CCl_4 in 3 Anteilen extrahiert, wobei jedesmal 2 min geschüttelt wurde. Die aufgetretenen Trübungen lösten sich in allen Fällen glatt in CCl_4. Nach Vereinigen der Extrakte und Auffüllen im 25 ml-Meßkolben wurde zur Beseitigung suspendierter Wassertröpfchen durch ein kleines Papierfilter filtriert und der Extrakt in einer Küvette (d = 5,00 cm) gegen eine gleichartig behandelte Blindlösung gemessen. Es wurden stets Mengen von 10, 25, 50 und 100 μg des untersuchten Elementes angewandt. Bei solchen Elementen, deren DDTC-Verbindung nur unterhalb 390 mμ merkliche Lichtabsorption zeigt, wurden auch noch Messungen mit 250 und 500 μg durchgeführt. Das Aufnehmen der Absorptionsspektren der Elemente Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Pd, Sb, Te, Tl^{I}, Tl^{III} und Zn bot keine Schwierigkeiten. Die aus den gemessenen Absorptionswerten für jeweils verschiedene Wellenlängen gezeichneten Eichkurven entsprachen bei allen genannten Elementen dem Beer-Lambertschen Gesetz. Bei den DDTC-Verbindungen von Au, Ir, Os, Rh, Ru und Pt, die sich bei dem angegebenen p_H-Wert ebenfalls extrahieren lassen, wurden auf diese Weise stark streuende Ergebnisse erhalten. Hierüber wird im einzelnen später berichtet werden[3].

2. Elemente, die sich mit DDTC und CCl_4 aus schwach sauren Lösungen extrahieren lassen.

Es sind dies die Elemente As, Ga, Nb, Se, Sn und V. Durch die Absorption des unterhalb p_H 8 in mehr oder weniger starkem Maße durch CCl_4 extrahierten DDTC ist die genaue Ermittlung der Absorptionsspektren der DDTC-Verbindungen dieser Elemente erheblich erschwert. Um zu erreichen, daß die Unterschiede in den Mengen des aus Probe- und Blindlösung extrahierten DDTC möglichst gering waren, wurden starke Puffer verwendet und alle Versuchsbedingungen, wie p_H-Wert, Temperatur, Volumina, Schütteldauer- und -intensität, bei den gleichzeitig hergestellten Lösungen soweit als nur irgend erreichbar gleichartig gestaltet. Das zur Bildung der Metall-DDTC-Verbindung verbrauchte Reagens wurde unter der Annahme des Vorliegens einer Verbindung der Zusammensetzung $Me(DDTC)_n$ (n = Wertigkeit des betreffenden Elementes) berechnet und von dem der Blindlösung zugesetzten Reagens abgezogen. Da die Meßwerte bei Wellenlängen unterhalb von 390 mμ um so unsicherer werden müssen, je kleiner der p_H-Wert ist, bei dem die Extraktion durchgeführt wird[2], wurde diese zunächst mit 500 μg des betreffenden Elementes in der oben beschriebenen Weise bei p_H 7,0 durchgeführt und das Absorptionsspektrum des Extraktes gegen eine in analoger Weise gleichzeitig erhaltene Blindlösung gemessen. Dann wurde der p_H-Wert um jeweils 0,2 p_H-Einheiten gesenkt, so lange, bis das gemessene Absorptionsspektrum sich nicht mehr von dem im vorigen Versuch erhaltenen unterschied. Bei dem so ermittelten p_H-Wert wurden dann Messungen mit 10, 25, 50 und 100 μg teils auch mit 250 und 500 μg durchgeführt. Diesen Meßreihen wurden die zur Herstellung einer Eichkurve erforderlichen Werte entnommen. Auch hier erwies sich in allen Fällen das Beer-Lambertsche Gesetz als gültig.

Bei Se, Sn und V lagen die Verhältnisse insofern noch günstig, als deren DDTC-Verbindungen schon bei Wellenlängen von 390 mμ und darüber eine ausreichend

starke Absorption zeigen. Dadurch steht wenigstens ein Teil des Absorptionsspektrums zur Verfügung, der durch mitextrahiertes DDTC nicht verfälscht werden kann. Die Ermittlung des für die quantitative Extraktion noch tragbaren höchsten p_H-Wertes war daher ohne weiteres möglich. Schwieriger lagen die Verhältnisse bei As, dessen DDTC-Verbindung nur unterhalb von 390 mμ merklich absorbiert. Doch wurden auch hier noch brauchbare Ergebnisse erhalten, da es möglich war, bei p_H 6,0 zu arbeiten, wo die Zersetzungsgeschwindigkeit von DDTC noch so gering ist, daß sie bei schnellem Arbeiten kaum ins Gewicht fällt[2]. Für die Absorptionsspektren von Ga-DDTC und Nb-DDTC, deren Absorptionsbanden im wesentlichen im Wellenbereich unterhalb von 350 mμ liegen, ließen sich nur ungefähre Werte erhalten. Hier ist ein Arbeiten bei p_H 5 oder darunter erforderlich. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Reagenses ist hier so groß, daß schon geringe Unterschiede im p_H-Wert von Probe- und Blindlösung und in der Zeitdauer der einzelnen Manipulationen beträchtliche Unterschiede im DDTC-Gehalt der beiden CCl_4-Extrakte ergeben können. Brauchbare Messungen in dem interessierenden Wellenlängengebiet sind dann nicht mehr möglich.

Eine Übersicht über die bei den einzelnen Elementen bei verschiedenen Wellenlängen gemessenen Absorptionswerte gibt Tab. 1 (S. 186). Die Zahlen dieser Tabelle geben an, wieviel Prozent des eingestrahlten Lichtes von der gemessenen Lösung absorbiert werden. In der obersten Zeile der Tabelle ist die jeweils zugehörige Wellenlänge in mμ angegeben. In allen Fällen wurden Lösungen gemessen, die in 25 ml CCl_4 eine Menge an Me-DDTC enthielten, die 100 μg des betreffenden Elementes entsprach. Bei denjenigen Verbindungen, die eine besonders kräftige Absorption zeigen, sind in einer zweiten Zeile die mit 10 μg Metall/25 ml erhaltenen Werte wiedergegeben. Die zu den Messungen benutzten Küvetten hatten eine Schichtdicke von 5,00 cm. Die Eigenabsorption des bei p_H-Werten unterhalb 8 mehr oder weniger stark extrahierten DDTC wurde durch Messen gegen eine Blindlösung weitgehend ausgeschaltet.

B. Ermittlung der p_H-Abhängigkeit der Verteilung der Metall-DDTC-Verbindungen zwischen wäßriger Phase und CCl_4.

Von einer großen Anzahl innerkomplexer Verbindungen organischer Stoffe mit Metall-Ionen ist bekannt, daß ihre Extrahierbarkeit mit organischen Lösungsmitteln vom p_H-Wert der wäßrigen Lösung in erheblichem Maße beeinflußt wird. Dies gilt z. B. für die Oxychinolate[27], Dithizonate[8, 15, 20] oder Kupferronate[4, 16]. Neben zahlreichen in der Literatur verstreuten Einzelangaben finden sich zusammenfassende Darstellungen und auch Arbeiten, die die Vorgänge bei der Verteilung dieser Verbindungen zwischen wäßriger Phase und organischem Lösungsmittel theoretisch betrachten[16, 20, 33]. Aus diesen Arbeiten und aus Versuchen ist bekannt, daß durch Änderung der Reaktionsbedingungen (Volumina, Reagenskonzentration) eine Verschiebung des Punktes z. B. 50%iger Extraktion nach höheren oder niederen p_H-Werten hin möglich ist. Nach[20] kann z. B. eine Vergrößerung der Reagenskonzentration auf das 10fache unter Umständen eine Verschiebung des Punktes 50%iger

Tabelle 1. *Lichtabsorption (%) von Metall-DDTC-Verbindungen in CCl_4 gelöst.*

	Wellenlänge in mμ																		
	300	305	310	325	330	348	365	370	380	395	410	428	435	450	460	480	510	540	650
Ag(I)	98	96	94	83	78	54	27	21	14	6	3	2	1	1	—	—	—	–	–
As(III)	100	100	100	98	91	74	59	50	29	8	3	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	95	97	99	82	74	55	43	40	36	36	37	36	36	34	34	34	31	25	16
Bi(III)	98	95	91	85	84	81	85	84	81	73	62	45	38	21	12	3	—	-	-
Cd(II)	96	85	65	28	25	11	4	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	–
Co(III)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	96	91	68	56	49	39	20	35
	67	65	72	84	83	71	71	70	65	51	47	27	21						
Cu(II)	100	100	98	81	75	63	59	59	65	88	100	100	100	100	100	98	89	72	45
	64	50	35	16	14	10	9	9	10	23	41	59	61	58	50	35	20		
Fe(III)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99	98	96	93	87	90	87	64
	83	78	75	69	66	65	59	58	56	52	45	37	34	28	24	20			
Hg(II)	63	44	34	21	19	14	9	8	5	2	1	—	—	—	-	—	—	–	-
In(III)	91	90	87	47	31	6	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—		–
Mn(III)	100	100	100	100	100	100	100	100	99	98	96	93	92	89	90	92	95	92	62
	85	76	66	50	47	52	53	50	42	34	28	23	22	20	21	24	26	22	
Ni(II)	100	100	100	100	100	100	96	95	97	99	97	76	75	55	30	18	13	8	6
	76	78	82	93	92	66	27	25	29	38	32	14	13						
Os	100	100	100	98	96	89	84	83	81	77	69	58	57	50	40	25	19	12	2
Pb(II)	96	94	91	71	60	38	24	18	9	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
Pd(II)	100	100	100	100	98	95	81	65	28	13	10	8	8	8	9	6	1	—	–
	90	92	89	44	36	27	16												
Pt	90	79	65	33	35	86	74	56	39	34	32	20	14	5	3	2	1	—	—
Sb(III)	100	100	99	95	89	73	65	62	50	25	9	3	2	1	—	—	—	-	-
Se(IV)	100	100	100	99	98	86	54	45	31	20	16	11	10	7	5	3	—	—	—
Sn(IV)	100	100	99	92	90	76	62	58	50	44	41	37	35	30	26	18	9	4	—
Te(IV)	100	100	100	100	100	100	98	97	90	72	66	68	67	55	44	21	3	—	—
	83	79	74	58	52	41	33	31	20	12	10	11							
Tl(I)	87	82	73	46	38	17	8	6	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	-
Tl(III)	79	77	77	82	81	67	44	38	30	22	22	24	23	18	14	6		—	—
V(V)	100	100	100	100	100	100	100	99	98	97	95	90	86	75	64	39	14	4	2
Zn(II)	94	72	59	36	27	6	2	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	-

Anmerkung: Die für die Elemente As, Se, Sn und V angegebenen Werte sind im Wellenlängenbereich 300—370 mμ möglicherweise nicht ganz exakt, doch dürften die Fehler kaum mehr als 5% betragen.

Da sich die Elemente Au, Pt und Os als DDTC-Verbindungen nicht quantitativ extrahieren lassen, dürften sämtliche angegebenen Werte etwas zu niedrig liegen.

Eine ausführliche Wiedergabe der Absorptionsspektren erfolgt in der als [3] zitierten Arbeit.

Extraktion um eine Einheit nach höheren p_H-Werten zu bewirken. Aus diesem Grunde wurde darauf geachtet, daß die Versuche mit allen Elementen unter exakt definierten und vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden, die so gewählt waren, daß sie analytisch sinnvoll schienen.

Über den Einfluß des p_H-Wertes auf die Verbindungsbildung des DDTC mit Metallen liegen eine Reihe von Arbeiten vor[18, 23, 30]. Die hier gemachten Angaben beziehen sich jedoch vornehmlich auf die bei DDTC-Zusatz auftretenden Fällungen und reichen keineswegs aus, um sich über die Leistungsfähigkeit von DDTC bei quantitativen Arbeiten ein vollständiges Bild zu machen. Verstreute Einzelangaben über den Einfluß des p_H-Wertes auf die Extrahierbarkeit der Metall-DDTC-Verbindungen sind wegen der unterschiedlichen Arbeitsweise der einzelnen Autoren nur bedingt miteinander vergleichbar.

In einen 100 ml-Scheidetrichter wurden 25,0 ml CCl_4 und 20,0 ml einer gepufferten wäßrigen Lösung definierten p_H-Wertes gegeben, die 20 mg Weinsäure bzw. NH_4Cl sowie 100 μg des zu untersuchenden Elementes enthielt. Dann wurden 5,0 ml Reagenslösung, enthaltend 5,0 mg DDTC, zugesetzt und sofort 3 min lang kräftig durchgeschüttelt. Nach Filtration durch Papierfilter, zur Beseitigung suspendierter Wassertröpfchen, wurde das Absorptionsspektrum dieses Extraktes gegen eine gleichzeitig in analoger Weise erhaltene CCl_4-Blindlösung aufgenommen.

Die bei den einzelnen Versuchen angewandten Lösungen waren jeweils auf die vollen p_H-Werte im p_H-Bereich 4,0—11,0 eingestellt. Unter Verwendung von Eichkurven, die bei den unter A. beschriebenen Versuchen erhalten waren, wurde aus den gemessenen Absorptionswerten ermittelt, wieviel Prozent des betreffenden Elementes bei einmaliger Extraktion unter diesen Versuchsbedingungen vom CCl_4 aufgenommen wird. Bei p_H 4,0 wurden in allen Fällen nur 90—95% der eingesetzten Menge des zu untersuchenden Elementes wiedergefunden, was zweifelsohne in der schnell vor sich gehenden Zersetzung des Reagenses bei diesem p_H-Wert seinen Grund hat. Eine Reihe von Elementen wird aus Lösungen von p_H 5,0—11,0 bei den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen schon bei einmaliger Extraktion praktisch quantitativ extrahiert, bei anderen Elementen existiert ein Übergangsgebiet zwischen dem Bereich praktisch quantitativer Extrahierbarkeit und dem Bereich, in dem sie so gut wie überhaupt nicht vom CCl_4 aufgenommen werden. Tab. 2 (S. 190) gibt eine schematische Übersicht über diese Verhältnisse. Um den Verlauf der Verteilung der Metall-DDTC-Verbindung zwischen den beiden Phasen als Funktion der H-Ionenkonzentration in den Übergangsgebieten zu charakterisieren, wurde hier der p_H-Wert der Lösungen von Versuch zu Versuch nur um Bruchteile einer p_H-Einheit vergrößert. Die bei den verschiedenen Elementen dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 (S. 188) graphisch dargestellt.

Im allgemeinen ist das Gebiet praktisch vollständiger Extraktion der DDTC-Verbindungen nach kleinen p_H-Werten zu nur durch die hier merklich werdende Zersetzung des Reagens begrenzt, einzig Mn zeigt ein

abweichendes Verhalten insofern, als bei p_H-Werten unterhalb 6 der Anteil des vom CCl_4 aufgenommenen Mn absinkt.

Es zeigte sich, daß die p_H-Werte, bei denen noch eine quantitative Extraktion eben möglich ist, um einige Zehntel p_H-Einheiten höher liegen, als die p_H-Werte, bei denen eine Fällung der Metall-DDTC-Verbindung nicht mehr beobachtet wird.

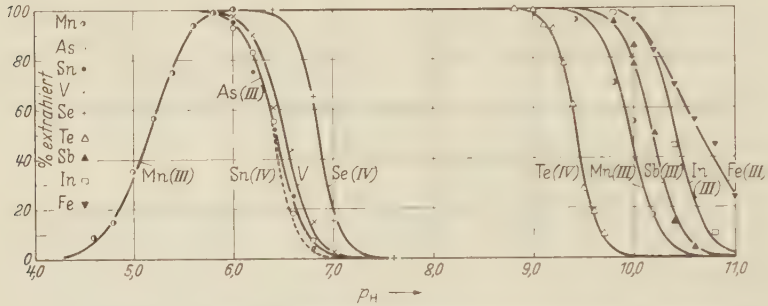


Abb. 1. Verteilung von Metall-diäthyldithiocarbaminaten zwischen wäßriger Phase und CCl_4.

C. Der Einfluß von Komplexbildnern auf die Fällung und die Extrahierbarkeit der Metall-DDTC-Verbindungen.

Um zu erfahren, inwieweit durch geeignete Maskierung störender Elemente eine größere Selektivität in der Anwendung von DDTC zu erreichen ist, wurde der Einfluß von Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) und von KCN auf die Fällung und die Extraktion der verschiedenen Metall-DDTC-Verbindungen untersucht.

Pufferlösungen, die je 500 μg des zu prüfenden Elementes und 20 mg Äthylendiamintetraessigsäure enthielten, wurden mit Essigsäure bzw. Natronlauge auf die p_H-Werte 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0 eingestellt. Zu diesen Lösungen, die auf ein Volumen von 5 ml gebracht waren, wurden je 5,0 ml Reagenslösung, enthaltend 5,0 mg DDTC, gegeben und beobachtet, ob eine Fällung eintrat. In analoger Weise wurde der Einfluß von KCN untersucht. An Stelle von 20 mg Komplexon wurde hier 20 mg KCN in die Lösungen gegeben, die dann auf die p_H-Werte 8,0, 9,0, 10,0, 11,0 eingestellt wurden.

Die Lösung mit dem niedrigsten p_H-Wert, bei der der Komplexon- bzw. KCN-Zusatz die Fällung der Metall-DDTC-Verbindung verhinderte, wurde dann mit 10 ml CCl_4 extrahiert und das Absorptionsspektrum dieses Extraktes unter Verwendung von Quarzküvetten (d = 2,00 cm) aufgenommen. Nur bei den sehr intensiv färbenden Elementen wie Cu, Co, Ni, Fe wurden Mengen bis zu höchstens 1—2 μg dieser Metalle als DDTC-Verbindungen im Extrakt gefunden. Der Extrakt der Lösung mit dem nächsthöheren p_H-Wert erwies sich stets als frei von erkennbaren Mengen Metall-DDTC-Verbindung. Hatte die Anwesenheit von Komplexon bzw. KCN im gesamten untersuchten p_H-Bereich keinen erkenn-

baren Einfluß auf die Fällbarkeit des betreffenden Elementes, so wurde eine bekannte Menge davon bei Anwesenheit von 20 mg Komplexon bzw. KCN in der gleichen Weise, wie bei der Aufnahme der Absorptionsspektren (Abschnitt A) beschrieben, nach DDTC-Zusatz extrahiert. Der p_H-Wert war dabei so gewählt, daß auf Grund der in Abb. 1 dargestellten Versuchsergebnisse eben noch eine vollständige Extraktion erwartet werden konnte. In allen diesen Fällen war eine Beeinflussung der an diesen Extrakten gemessenen Absorptionsspektren durch die Anwesenheit der Komplexbildner nicht zu erkennen. In der rechten Spalte der Tab. 2 (S. 190) sind die Ergebnisse dieser Versuche schematisch zusammengefaßt. Der Vergleich der rechten Spalte der Tabelle mit der linken Spalte läßt erkennen, inwieweit die Anwesenheit der Komplexbildner einen Einfluß auf die Extrahierbarkeit der verschiedenen Elemente mit DDTC und CCl_4 ausübt.

D. Die Ermittlung des Molverhältnisses Metall : DDTC.

Um angeben zu können, wieviel Reagens von einer bestimmten Menge eines Elementes bei der Bildung seiner DDTC-Verbindung verbraucht wird, und auch aus theoretischem Interesse, wurde bei einem Teil der Metall-DDTC-Verbindungen das Molverhältnis Me:DDTC bestimmt.

Dies geschah auf die Weise, daß man Lösungen, die eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Elementes enthielten und deren p_H-Wert so gewählt war, daß eine quantitative Extraktion der gebildeten innerkomplexen Verbindungen zu erwarten war, wechselnde, genau bekannte Mengen DDTC zusetzte und feststellte, wieviel des betreffenden Elementes mit der zugesetzten Reagensmenge reagiert hatte. Die angewandte Metallmenge war von Element zu Element verschieden und in der ersten Versuchsreihe so ausgewählt, daß, vollständige Bildung der Metall-DDTC-Verbindung vorausgesetzt, der Extrakt bei einer zur quantitativen Bestimmung geeigneten Wellenlänge eine Absorption von 70—80% zeigte (diese Menge an Metall soll als M_a bezeichnet werden). Zunächst wurde mit einem Überschuß an DDTC gearbeitet und dann die DDTC-Menge solange verringert, bis sie nicht mehr ausreichte, um eine quantitative Extraktion der angewandten Metallmenge M_a zu ermöglichen. In einer zweiten Versuchsreihe wurde eine Lösung vom gleichen p_H-Wert, die jedoch einige Milligramme (das 20fache von M_a) des zu untersuchenden Elementes enthielt, mit kleinen, genau bekannten Mengen DDTC versetzt. Diese wurden solange vergrößert, bis die CCl_4-Extrakte diejenigen Absorptionswerte aufwiesen, die der Menge M_a entsprachen. Unter Verwendung von Eichkurven (siehe Abschnitt A) wurden für beide Versuchsreihen die jeweils extrahierte Menge M_e des betreffenden Elementes ermittelt*.

* Zur Extraktion wurden 10 + 10 + 5 ml CCl_4 in 3 Anteilen verwendet, wobei jedesmal 2 min geschüttelt wurde. Anschließend wurde in allen Fällen das Absorptionsspektrum des Extraktes aufgenommen. Hierbei zeigte sich, daß es für die Form des Absorptionsspektrums gleichgültig ist, ob mit einem Reagensüberschuß oder -unterschuß gearbeitet wurde. Danach existiert von einer Wertigkeitsstufe eines Elementes auch nur eine mit CCl_4 extrahierbare DDTC-Verbindung. Dieser Befund gilt für alle Elemente, die sich bei p_H-Werten von 8 oder höher quantitativ extrahieren lassen (siehe Tab. 2, S. 190) und wurde durch besondere Versuche auch für die Elemente As, Se, Sn und V bestätigt.

Tabelle 2. *Der Einfluß von* p_H*-Wert und Komplexbildnern auf die Verteilung der Metall-DDTC-Verbindungen zwischen wäßriger Phase und* CCl_4.

	p_H 5	6	7	8	9	10	11		p_H 5	6	7	8	9	10	11
Ag(I)	——	——	——	——	——	——	——	Komplexon	——	——	——	——	——	——	——
								KCN				. . .	o		
As(III)	——	×	——	——	——	——	o	Komplexon	——	×	. . . . .	. . .	. . .	. . .	o
Au	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Komplexon	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
								KCN				o			
Bi(III)	——	——	——	——	——	——	——	Komplexon	——	——	——	——	——	——	——
								KCN							
Cd(II)	——	——	——	——	——	——	——	Komplexon	——	×	. . .	o			
								KCN							
Co(III)	——	——	——	——	——	——	——	Komplexon	. . .	o					
								KCN				o			
Cu(II)	——	——	——	——	——	——	——	Komplexon	——	——	——	——	——	——	——
								KCN				. . . . .	o		
Fe(III)	——	——	——	——	——	——	× . . .	Komplexon	. . .	o					
								KCN				. . . . .			
Ga(III)	. . . .							Komplexon	o						
Hg(II)	——	——	——	——	——	——	——	Komplexon	——	——	——	——	——	——	——
								KCN				——	. . . . .		o
In(III)	——	——	——	——	——	——	× . . .	Komplexon	. . . . .	o					
								KCN	——	——	——	——	——	——	——	. . .
Mn(III)	. . .	×	——	——	——	×	. . . . . o	Komplexon	o						
								KCN				——	——	×	. . o
Nb(V)	. . . o							Komplexon	o						
Ni(II)	——	——	——	——	——	——	——	Komplexon	. . .	o					
								KCN				o			
Os	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Komplexon	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
								KCN				o			
Pb(II)	——	——	——	——	——	——	——	Komplexon	——	. . . .	o				
								KCN				——	——	——	——
Pd(II)	——	——	——	——	——	——	——	Komplexon	——	——	——	——	——	——	——
								KCN				o			
Pt	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Komplexon	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
								KCN				o			
Sb(III)	——	——	——	——	——	×	. . . . o	Komplexon	——	——	——	——	——	×	. . . . o
								KCN				——	——	×	. . . o
Sn(IV)	——	×	. . .	o				Komplexon	. . .	o					
Se(IV)	——	——	——	×	. .	o		Komplexon	——	×	. . . . .	o			
Te(IV)	——	——	——	——	×	. .	o	Komplexon	——	——	——	——	——	×	. . o
								KCN				——	——	×	. . o
Tl(I)	——	——	——	——	——	——	——	Komplexon	——	——	. . . . .	o			
								KCN				——	——	——	——
Tl(III)	——	——	——	——	——	——	——	Komplexon	——	——	——	——	——	——	——
								KCN				——	——	——	——
V(V)	——	×	. .	o				Komplexon	. . . . .	o					
U(VI)	. . . . .	o						Komplexon	o						
Zn(II)	——	——	——	——	——	——	——	Komplexon	. . .	o					
								KCN				. . .	o		

—— Vollständig extrahierbar; o Oberhalb dieses p_H-Wertes nicht extrahierbar;
. . . Unvollständig extrahierbar.

Zur Auswertung wurden die angewandten und gefundenen Mengen auf molare Verhältnisse umgerechnet. Die angewandte Menge an DDTC ($DDTC_a$) wurde zu M_a durch die Gleichung

$$\frac{DDTC_a \cdot AG}{M_a \cdot 225{,}2} = Q$$

in Beziehung gesetzt. Q ist das Verhältnis der angewandten Mole DDTC zu 1 Mol des untersuchten Elementes, dessen Atomgewicht mit AG bezeichnet ist. Das Molgewicht des Na-DDTC beträgt 225,2. Dieser Wert Q ist in Abb. 2 an der Ab-

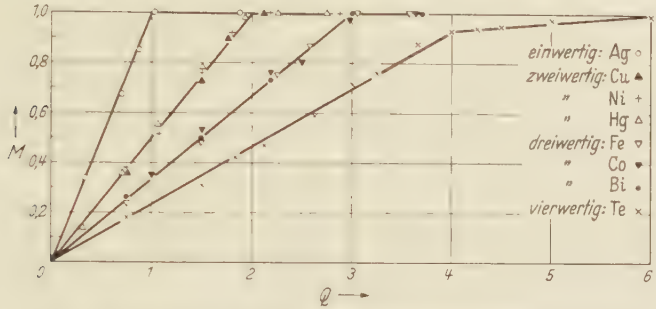


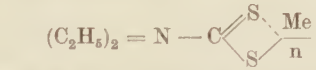
Abb. 2. Molverhältnisse DDTC : Me einiger Metall-Diäthyldithiocarbaminate.

szisse aufgetragen. Der den verschiedenen Werten für Q zugeordnete Wert M ergibt sich aus der Gleichung

$$\frac{M_e \cdot AG}{M_a} = M$$

und stellt den Teil eines Moles des untersuchten Elementes dar, der bei einem Verhältnis Mole DDTC : 1 Mol Element als DDTC-Verbindung extrahiert wird.

Die auf diese Weise für eine Reihe von Elementen erhaltenen Werte sind in Abb. 2 graphisch aufgetragen. Man erkennt, daß sich jeweils so viele Mole DDTC mit einem Metallatom verbinden, wie dessen Wertigkeit in diesem Komplex beträgt. Als allgemeine Formel der Metall-DDTC-Verbindungen kann man demnach



annehmen, in der n die Wertigkeit des jeweils mit dem DDTC in Reaktion getretenen Elementes bedeutet.

Während bei den Elementen Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Pd die gemessenen Absorptionswerte bei einer Vergrößerung der DDTC-Menge über das der Wertigkeit der Elemente in ihren DDTC-Verbindungen entsprechende Molverhältnis hinaus konstant bleiben, zeigt sich beim Tellur eine schwache Zunahme der Lichtabsorption. Die gleiche Erscheinung wurde, wenn auch weniger stark, bei Sb beobachtet. Dies dürfte dadurch bedingt sein, daß die zuerst genannten Elemente noch bei wesentlich höheren p_H-Werten extrahiert werden können als Te oder Sb, so daß bei ihnen der Einfluß der hier relativ niedrigen Reagenskonzentration auf die

Vollständigkeit der Extraktion bei dem für die Versuche verwendeten p_H 8 nicht in Erscheinung tritt, während sich dieser beim Sb und noch stärker beim Te erkennbar auswirkt.

Das Verfahren ist in seiner Anwendbarkeit begrenzt auf diejenigen Elemente, deren DDTC-Verbindungen sich bei p_H-Werten oberhalb etwa 6 quantitativ extrahieren lassen. Bei kleineren p_H-Werten bedingt die nicht zu vermeidende Zersetzung des Reagenses eine zu große Unsicherheit.

E. Folgerungen aus den Versuchsergebnissen.

Wenn man unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse das Verhalten der Elemente des periodischen Systems bei der Extraktion mit CCl_4 und DDTC betrachtet, so ergibt sich ohne weiteres eine Aufteilung in verschiedene Gruppen.

1. Elemente, die oberhalb p_H 11 extrahiert werden können: Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Tl, Zn. Von diesen Elementen werden durch Komplexon nicht maskiert: Ag, Bi, Cu, Hg, Pd, Tl^{III}. Durch KCN werden nicht maskiert die Elemente: Bi, Cd, Pb, Tl.

2. Elemente, die bei p_H 9 extrahiert werden können: Fe, In, Mn, Sb, Te. Von diesen Elementen werden durch Komplexon nicht maskiert: Sb, Te. Durch KCN werden nicht maskiert: (Fe), In, Mn, Sb, Te.

3. Elemente, die bei p_H 6 extrahiert werden können: As, Se, Sn, V.

4. Elemente, die mit CCl_4 und DDTC nur unvollständig extrahiert werden können: Au, Ga, Ir, Nb, Os, Rh, Ru, Pt, U.

5. Alle übrigen Elemente werden bei p_H 4—11 mit CCl_4 und DDTC nicht extrahiert.

Durch geeignete Auswahl der Reaktionsbedingungen sind neue Trennungs- und Bestimmungsverfahren unter Verwendung von DDTC möglich.

Soweit bekannt, ist die Verwendung von DDTC zur *Abtrennung und Bestimmung von Wismut* noch nicht vorgeschlagen worden. Gerade für diesen Zweck aber ist das Reagens ausgezeichnet geeignet. Arbeitet man bei p_H 11—12 in tartrat-, komplexon- und KCN-haltiger Lösung, so reagiert außer Bi nur Tl^{III}, das sich aber vorher leicht in die einwertige Oxydationsstufe überführen läßt und dann nicht mehr stört. Man kann die Bi-Bestimmung nach Extraktion der Lösung mit CCl_4 (oder auch mit einem anderen Lösungsmittel) unmittelbar durch Messen der Absorption bei 365 mμ durchführen. Auf ein Spektralphotometer kann man verzichten, wenn man zur Photometrierung ein starkes Blaufilter verwendet und einen gewissen Verlust an Empfindlichkeit in Kauf nimmt. Die bei der verbreitet angewendeten Jodowismutatmethode vor der Bi-Bestimmung erforderliche Abtrennung kleiner Mengen Cu, Fe, Sb, Ag[34] ist hier nicht erforderlich.

Die Bestimmung und Abtrennung von Antimon läßt sich in analoger Weise durchführen. Man arbeitet hier bei p_H 9,0–9,5 und mißt bei 350 mμ. Auf ein Spektralphotometer wird man in diesem Falle allerdings kaum verzichten können. An störenden Elementen kommen hier nur Bi, Tl^{III} und Te in Betracht. Bi und Tl^{III} lassen sich durch vorherige Extraktion mit DDTC und CCl_4 bei p_H 11–12 entfernen, so daß Te als einziges störendes Element verbleibt. Da die bisher bekannten Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Sb durchweg wenig spezifisch sind, kann diese Möglichkeit durchaus interessant sein, zumal die Elemente, die Sb bei den üblichen Trennungsverfahren begleiten, wie As, Sn, Ge und Se, nicht stören, auch wenn sie in erheblichem Überschuß vorhanden sind.

Die Zahl der bekannten Verfahren zur photometrischen *Bestimmung kleiner Mengen Tellur* ist gering. Die Überführung des Tellurs durch Reduktion in ein Te-Sol [13, 14, 32] setzt ebenso wie die Absorptionsmessung seiner Lösung in konzentrierter H_2SO_4 [38] oder seine Überführung in einen Jodokomplex [17, 21] die völlige Abwesenheit von Se voraus. Hingegen stören bei der Verwendung von DDTC zur Bestimmung von Te mäßige Mengen an Se und den meisten anderen Elementen nicht, wenn man bei p_H 8,5—8,7 in einer tartrat-, komplexon- und KCN-haltigen Lösung arbeitet und bei 428 mμ mißt. Von den Elementen, die bei diesen Bedingungen mit DDTC reagieren, darf Sb wegen der Lage seines Absorptionsspektrums in kleineren Mengen vorhanden sein, während Bi und Tl entfernt werden müßten. Über ein auf diesem Prinzip beruhendes Verfahren zur spezifischen Bestimmung von Tellurspuren in Selen wird demnächst berichtet werden.

Das Absorptionsspektrum des *Nickel*-DDTC zeigt bei 326 mμ ein ausnehmend kräftiges Maximum (siehe Tab. 1, S. 186). Unter Verwendung dieses Maximums sind Bestimmungen von weniger als 1 μg Ni möglich, ohne daß Küvetten, die bei geringem Volumen eine besonders große Schichtdicke haben, erforderlich sind. Beim *Kobalt* liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Ni. Hier steht ein sehr kräftiges Maximum bei 323 mμ und ein nur wenig schwächeres bei 367 mμ zu Messungen zur Verfügung. In beiden Fällen wäre allerdings die Abtrennung aller anderen bei p_H 11 mit DDTC reagierenden Elemente Voraussetzung.

Die Beseitigung der Störungen bei der Cu-Bestimmung durch Ni, Co, Fe, Mn durch Zugabe von Komplexon wurde inzwischen schon von anderer Seite beschrieben [19, 35]. Wenn man bei p_H-Werten über 10 arbeitet, stören nur Bi und Au und in geringfügigem Maße Os und Pd, sofern die Messungen bei 436 mμ durchgeführt werden.

Wenn man die Elemente der Gruppen 1 und 2 durch Extraktion bei p_H 9 gemeinsam von den Elementen der folgenden Gruppen abtrennt, so werden *Trennungen und Bestimmungen der Elemente As, Se, Sn und V* möglich. Man arbeitet hier in tartrathaltigen Lösungen, die kein

Komplexon oder KCN enthalten, und extrahiert die genannten Elemente bei p_H 5,5—6,0. Im Falle von Sn oder V kann man den erhaltenen Extrakt direkt zur photometrischen Bestimmung dieser Elemente benutzen, wobei man in beiden Fällen unter Verwendung eines Spektralphotometers bei 390—400 mμ mißt. Eine solche Arbeitsweise hat sich bei der Bestimmung des V in Alkaliphosphaten, die neben V noch Fe, Mn und Cu enthielten, bewährt. Sie sollte sich auch zur Ermittlung des V-Gehaltes von Titanmetall oder Titanoxyd eignen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß bei fast allen Elementen, die mit DDTC reagieren, eine quantitative Bestimmung durch Messung der bei Reagenszusatz auftretenden Trübung möglich ist, wie es bislang nur für Zn[1, 9, 28] und Pb[28] beschrieben wurde. Von besonderer Bedeutung ist diese Möglichkeit bei denjenigen DDTC-Verbindungen, die für das Auge ungefärbt sind, da man auf diese Weise ein Arbeiten im UV-Licht vermeiden kann. Für As, Nb und Ga, bei denen die CCl_4-Lösungen der DDTC-Verbindungen zu quantitativen Messungen nicht geeignet sind, ergibt sich hier eine neue Möglichkeit zu ihrer Bestimmung. Wegen der größeren Beständigkeit in dem p_H-Bereich, in dem hier gearbeitet werden muß, wird man aber dem DDTC das Pyrrolidindithiocarbaminat vorziehen. Dieses Reagens ist zur Bestimmung des Ga neben Al und zur Abtrennung des ersteren geeignet. Hierüber wird demnächst berichtet werden.

Zusammenfassung.

Das Verhalten von DDTC gegenüber Metallsalzlösungen und die Extrahierbarkeit der einzelnen Metall-DDTC-Verbindungen bei verschiedenen p_H-Werten sowie bei Anwesenheit von Komplexon und von KCN wurde untersucht. Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen in CCl_4 wurden aufgenommen. Außerdem wurde das Molverhältnis bestimmt, in dem Metall und DDTC zu den Verbindungen zusammentreten. Die tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnisse lassen eine Reihe neuer Möglichkeiten für die analytische Anwendung von DDTC erkennen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Geilmann für Anregungen und sein dauerndes Interesse, Herrn Prof. Dr. F. Strassmann für die Bereitstellung von Geräten und Institutsmitteln.

Literatur.

[1] Atkins, W. R. G.: Analyst (London) **60**, 400 (1935); vgl. diese Z. **105**, 154 (1936). — [2] Bode, H.: Diese Z. **142**, 414 (1954). 1. Mitt. dieser Reihe. — [3] Bode, H.: Diese Z. (demnächst) 3. Mitt. dieser Reihe. — [4] Bode, H., u. G. Henrich: Diese Z. **135**, 98 (1951). — [5] Callan, P., and J. A. R. Henderson: Analyst (London) **54**, 650 (1928); vgl. diese Z. **81**, 138 (1930). — [6] Cheng, K. L., and R. H. Bray: Analyt. Chemistry **25**, 655 (1953); vgl. diese Z. **141**, 297 (1954). — [7] Chilton, J. M.: Analyt. Chemistry **25**, 1274 (1953); vgl. diese Z. **143**, 222 (1954). — [8] Clifford, P. A.,

and H. J. Wichman: J. Assoc. off. agric. Chemists **19**, 130 (1936); vgl. diese Z. **113**, 162 (1938). — [9] Cowling, H., and E. J. Miller: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 145 (1941). — [10] Delépine, M.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **146**, 981 (1908). — [11] Delépine, M.: Bull. Soc. chim. France **3** 4, 652 (1908). — [12] Delépine, M.: Ann. Chimie [12] **6**, 633 (1951). — [13] Evans, B.S.: Analyst (London) **63**, 874 (1938). — [14] Evans, B. S.: Analyst (London) **67**, 387 (1942). — [15] Fischer, H., M. Passer u. G. Leopoldi: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **30**, 307 (1942), dort weitere Literaturangaben. — [16] Furman, N. H., W. B. Mason and J. S. Pekola: Analyt. Chemistry **21**, 1325 (1949); vgl. diese Z. **131**, 360 (1950). — [17] Geiersberger, K., u. A. Durst: Diese Z. **135**, 11 (1952). — [18] Gleu, K., u. G. Schwab: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52). — [19] Hague, J. L., E. D. Brown and H. A. Bright: J. Res. nat. Bur. Standards **47**, 380 (1950). — [20] Irving, H., and R. J. P. Williams: J. chem. Soc. (London) **1949**, 1841. — [21] Johnson, R. A., and F. P. Kwan: Analyt. Chemistry **23**, 651 (1951); vgl. diese Z. **135**, 433 (1952). — [22] Lockwood, H. H.: Anal. chim. Acta **10**, 97 (1954). — [23] Malissa, H., u. F. F. Miller: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 63 (1952). — [24] Martens, R. J., and R. E. Githens sen.: Analyt. Chemistry **24**, 991 (1952); vgl. diese Z. **139**, 62 (1953). — [25] Martin, A. E.: Analyt. Chemistry **25**, 1260, 1853 (1953). — [26] Miller, F. F., K. Gedda u. H. Malissa: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 373 (1952); vgl. diese Z. **142**, 381 (1954). — [27] Moeller, T.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 346 (1943). — [28] Murakami, Y.: Bull. chem. Soc. Japan **23**, 150 (1950). — [29] Noll, C. A., and L. D. Betz: Analyt. Chemistry **24**, 1894 (1952). — [30] Pohl, F. A.: Diese Z. **139**, 241, 423 (1953). — [31] Přibil, R., J. Jeník u. M. Kobrová: Chem. Listy **46**, 603 (1952); vgl. diese Z. **140**, 385 (1953). — [32] Rodden, C. J.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, McGraw-Hill Book Company Inc. 1950. — [33] Sandell, E. B.: Anal. chim. Acta **4**, 504 (1950). — [34] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York: Interscience Publishers, Inc. 1944. — [35] Šedivec, V., u. V. Vašák: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **15**, 260 (1950); vgl. diese Z. **134**, 205 (1951/52). — [36] Černichov, Ju. A., u. B. M. Dobkina: Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) [russisch] **15**, 1143 (1949); vgl. diese Z. **132**, 282 (1951). — [37] Welcher, F. J.: Organic Analytical Reagents, Bd. IV. New York: D. van Nostrand Comp., Inc. 1948. — [38] Wiberley, S. E., L. G. Bassett, A. M. Burill and H. Lyng: Analyt. Chemistry **25**, 1586 (1953).

Dr. Helmut Bode, Hannover, Wunstorfer Str. 76/II.

Quantitative Bestimmung von Nitroprussiat durch Einwirkung von Tetracyanonickelat.

Von

Paul Heinrich Rose.

(Eingegangen am 21. Juni 1954.)

Zur Bestimmung von Nitropr.* ist keine spezifische gravimetrische Methode bekannt. Im Verlauf der Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalien auf Schwermetallcyanide wurde eine Reaktion beobachtet, die sich unter den unten angegebenen Bedingungen zu seiner Charakterisierung eignet.

* Nitroprussidnatrium, folgend Nitropr. abgekürzt.

Aus einem Gemisch von Nitropr., Alkali und $Na_2Ni(CN)_4$-Lösung scheidet sich beim Erwärmen Nickelhydroxyd aus. Dabei zerfällt Nitritoprussoat in Cyanoferrat(II) und Nitrit; die zum Übergang der Penta- in die Hexaverbindung nötige Menge Natriumcyanid liefert das $Na_2Ni(CN)_4$. Eine dem NaCN entsprechende Menge an Nickelcyanid wird frei, welches sogleich in Nickelhydroxyd und Tetracyanonickelat zerfällt:

$$4\ Na_2Fe(CN)_5NO + 8\ NaOH = 4\ Na_4Fe(CN)_5NO_2 + 4\ H_2O$$
$$4\ Na_4Fe(CN)_5NO_2 + 2\ Na_2Ni(CN)_4 = 4\ Na_4Fe(CN)_6 - 4\ NaNO_2 + 2\ Ni(CN)_2$$
$$2\ Ni(CN)_2 + 2\ NaOH = Na_2Ni(CN)_4 + Ni(OH)_2$$

I. $4\ Na_2Fe(CN)_5NO + 10\ NaOH + Na_2Ni(CN)_4 = 4\ Na_4Fe(CN)_6 - 4\ NaNO_2 + 4\ H_2O + Ni(OH)_2$

Die Reaktion sieht dem Zerfall von Nitropr. mit Alkali in der Hitze ähnlich:

II. $6\ Na_2Fe(CN)_5NO + 14\ NaOH = 5\ Na_4Fe(CN)_6 - 6\ NaNO_2 + 6\ H_2O + Fe(OH)_2$

Gleichung II läßt sich nicht zur Analyse verwenden, was seine Ursache in den besonderen Eigenschaften des gefällten Eisenhydroxyds hat (beim Auswaschen durchlaufend, Ferrocyanidadsorption, zu großer Umrechnungsfaktor). Einige dieser Nachteile fallen heraus, wenn Gleichung I verwandt wird. $Ni(OH)_2$ ist wegen seiner voluminösen Beschaffenheit gut filtrierbar; ferner ist die Empfindlichkeit im Verhältnis der Koordinationszahlen von Fe und Ni auf das 1,5fache verbessert.

In bezug auf den Ablauf der Reaktion I wurde folgendes festgestellt:

Gibt man die Reaktionskomponenten kalt zusammen, erhitzt dann allmählich und hält einige Zeit bei einer Temperatur unterhalb der Siedehitze, so fällt im allgemeinen eine der Gleichung I entsprechende $Ni(OH)_2$-Menge aus.

Wird Tetracyanonickelat mit Alkali erhitzt und dann Nitropr. in die siedende Lösung gegeben, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag von Eisenhydroxyd, ohne daß überhaupt $Ni(OH)_2$ ausfällt. Es verläuft praktisch quantitativ die Reaktion II.

Aus 248,3 mg Nitropr. wurden 8,9 und 9,8 mg Fe im Niederschlag erhalten, gegenüber 9,4 mg Fe, die nach Gl. II zu erwarten sind.

Nitropr. wird durch Alkalilauge allmählich unter Grünlichgelbfärbung zersetzt. Aus einer bereits in Zersetzung begriffenen Lösung scheidet sich beim Erwärmen mit Tetracyanonickelat weniger $Ni(OH)_2$ ab als Gl. I entspricht.

248,3 mg Nitropr. ergaben nach 82 Std Stehen mit Alkalilauge 8,3 mg Ni, nach 96 Std 5,9 mg Ni anstelle des nach Gl. I berechneten 12,2 mg Ni.

Eine alkalische Nitropr.-Lösung beginnt sich bei etwa 75° C unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zu trüben. Versetzt man die alkalische

Lösung vor dem Erhitzen mit $Na_2Ni(CN)_4$, so tritt schon bei etwa 45° C Trübung ein, diesmal durch $Ni(OH)_2$. Um die Eisenhydroxydabscheidung zu verhindern, darf man nicht zu hoch erhitzen. Eine Erhitzungstemperatur von 65—70° C (Thermometer im Wasserbad) erwies sich als passend. Die Abscheidung von $Ni(OH)_2$ wird quantitativ, wenn man das Erwärmen auf diese Temperatur etwa 90 min fortsetzt.

Aus 248,3 mg Nitropr. wurden bei 65° C nach 30 min Erhitzen 10,4 mg Ni, nach 60 min 11,4 mg Ni, nach 90 min 12,3 mg Ni im Niederschlag erhalten, berechnet 12,3 mg Ni.

Für den quantitativen Reaktionsverlauf nach Gl. I ist ferner ein Überschuß an $Na_2Ni(CN)_4$ gegenüber Nitropr. erforderlich. Mit der theoretischen Menge [auf 4 Mole Nitropr. 1 Mol $Na_2Ni(CN)_4$] sind die Werte um ein Geringes zu niedrig.

In neutraler Lösung reagieren Nitropr. und Tetracyanonickelat nicht miteinander. Eine gewisse Alkalikonzentration ist zum Reaktionsablauf notwendig. Sie soll aber nicht so groß sein, daß die Filtrierbarkeit der Lösung erschwert wird.

Der Nickelhydroxydniederschlag absorbiert stets kleine Mengen des nach Gl. I gleichzeitig entstandenen Cyanoferrat(II). Der adsorbierte Stoff läßt sich mit heißem Wasser nicht auswaschen. Beim Lösen des $Ni(OH)_2$-Niederschlages in Salzsäure ist die Lösung durch abgeschiedenes Nickelcyanoferrat(II) getrübt. Das Cyanoferrat veranlaßt bei der folgenden Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim zu hohe Resultate. Um die Fehler zu vermeiden, wird in der unten gegebenen Arbeitsvorschrift empfohlen, das Ferrocyanid vor der Nickelbestimmung durch Glühen zu zerstören.

Cyanid-Ion verhindert die $Ni(OH)_2$-Abscheidung, darf also bei der Nitropr.-Bestimmung nicht zugegen sein.

Cyanoferrat(III) muß ebenfalls abwesend sein, da es mit Nitropr. unter Fällung von Eisenhydroxyd reagiert. Je mehr $[Fe(CN)_6]^{3-}$ vorliegt, desto weniger $Ni(OH)_2$ fällt aus. Die Gegenwart von Ferricyanid in der Nitropr.-Lösung wird daran erkannt, daß sich beim Versetzen mit Alkalilauge sofort eine, allerdings nur kurze Zeit (etwa 2 min) beständige Dunkelrotfärbung ergibt. Die Intensität und Dauer der Färbung nehmen mit der Cyanoferrat(III)-Menge zu.

In Anwesenheit von 50, 100, 200, 500 mg $K_3Fe(CN)_6$ wurden z. B. 21,8; 18,8; 12,7; 1,7 mg Ni statt der nach Gl. I berechneten 24,4 mg Ni erhalten.

Ausführungsvorschrift. Auf 0,1—0,5 g Nitropr. werden 0,1—0,2 g $Na_2Ni(CN)_4$ in 30 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 0,5 g NaOH* in ein auf 65° C angeheiztes Wasserbad gestellt, dessen Boden gerade so hoch mit Wasser bedeckt ist,

* Dieses soll man nicht zuerst in den Kolben geben, weil bei Anwesenheit von *etwas* Wasser im Kolben die beim Lösen entstehende Wärme eventuell eine so hohe Temperatur erzeugen kann, daß das nachträglich zugesetzte Nitropr. teilweise nach Gl. II zersetzt wird.

daß die Kolben nicht umkippen können. Nach 90 min Belassen im Wasserbad wird die rein gelbe Lösung von dem blaugrünen flockigen $Ni(OH)_2$-Niederschlag abfiltriert, der mit 150 – 200 ml siedend heißem Wasser gewaschen wird, worauf man das Filter in einem glasierten Porzellantiegel verglüht. Man gibt dann 1 g Natriumsulfat in den Tiegel, befeuchtet mit etwa 15 Tr. konz. Schwefelsäure, um vorsichtig bei Verwendung eines Tiegeldeckels und zunächst kleiner Flamme zusammenzuschmelzen. Dann wird ungefähr 15 min im Schmelzfluß gehalten. Nach Erkalten werden noch einige Tropfen konz. Schwefelsäure in den Tiegel gegeben und damit eine leichtflüssige Schmelze hergestellt, in der sich etwaige Partikelchen noch ungelösten Nickeloxyds zu erkennen geben. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wird das Nickel als Nickeldimethylglyoxim gefällt, wobei die geringe Menge Eisenoxyd (um 1 mg)* vernachlässigt wird.

Tabelle 1. *Beleganalysen.*

Versuch	mg Nitropr.	mg Ni-Dim.	
		gef.	ber.
25	125	31	30,3
28	208	52	50,4
26	250	60,1	60,6
27	500	119	121,2
19	504	121	122,2
20	504	122	122,2

Bei richtiger Ausführung hat sich bereits nach 5 min Stehen im Wasserbad der rein blaugrüne Niederschlag gebildet. Ist ein Fehler gemacht worden, so gibt sich das gleich an der von Eisenhydroxyd herrührenden Rotbraunfärbung des Niederschlages zu erkennen, was liegen kann an zu hoher Temperatur, falschem Zusammengeben, zu wenig Tetracyanonickelat oder Anwesenheit von viel $K_3Fe(CN)_6$.

Das Fällungsvolumen ist konstant zu halten, da bei größeren Abweichungen die Erhitzungsverhältnisse andere sind, was, wie gezeigt wurde, die Ergebnisse beeinflussen kann.

Das Verfahren ist angebracht, wenn es sich darum handelt, in alkalischer Lösung den Gehalt an Nitroprussoat zu bestimmen oder wenn es darum geht, Nitropr. neben Cyanoferrat(II) nachzuweisen, wo die üblichen argento- und mercurometrischen Methoden versagen.

P. H. Rose, Hamburg-Altona, Hohenzollernring 90.

Über Reduktorbüretten.

Von

A. K. Babko.

(Eingegangen am 22. April 1954.)

In der letzten Zeit empfiehlt eine Reihe von Forschern[2] den Gebrauch von Reduktorbüretten, ohne auf frühere Veröffentlichungen auf diesem Gebiet hinzuweisen. Die, wie ich glaube, entscheidende Bekanntmachung

* Vom adsorbierten Cyanoferrat(II) herrührend.

erfolgte aber bereits im Jahre 1937 in russischer Sprache[1]. Sie betraf die maßanalytische Bestimmung des Titans. Es wurde in der beschriebenen Reduktorbürette durch Elektrolyt-Cadmium zur dreiwertigen Stufe reduziert.

Literatur.

[1] Babko, A. K.: Zavodskaja Laborat. (Betriebs-Lab.) **6**, 957 (1937); vgl. Chem. Zbl. **1938**, I, 946. — [2] Vergleiche u. a. Duke, F. R.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 530 (1945). — Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **38**, 15 (1951); vgl. dazu diese Z. **132**, 289 (1951); **134**, 199 (1951/52). — Meites, L.: J. Chem. Educat. **27**, 458 (1950); vgl. diese Z. **132**, 285 (1951). — Schäfer, H.: Diese Z. **129**, 39 (1949) — Wehber, P., u. H. Hahn: Diese Z. **136**, 321 (1952).

A. K. Babko, Kiew, Akad. d. Wissenschaften, Ukrain. SSR.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Titration in wasserfreien Lösungsmitteln. *Das Titrationsverfahren schwacher Säuren und Phenole* nach M. L. Moss, J. H. Eliott und R. T. Hall[1] in *wasserfreiem Äthylendiamin* mit einer Lösung von *Natrium-aminoäthoxyd* ($H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONa$) in Äthylendiamin wurde von M. Katz und R. A. Glenn[2] als geeignetes Mittel zur *Untersuchung der verschiedenen Säuren bzw. Phenole in den Produkten der Kohlenhydrierung* herangezogen. Zur Anwendung kam eine im Original genau beschriebene vollautomatische Vorrichtung zur potentiometrischen Titration mit mechanischer Aufzeichnung.

Sie besteht im wesentlichen aus Bürette, Titrationsgefäß, magnetischem Rührer mit gemeinsamem Stromkreis zwischen Elektroden, Potentiometer und Aufzeichnungsapparat. Auf Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und von CO_2 aus der Luft muß geachtet werden. Die Titrationsendpunkte erscheinen in der Aufzeichnung nicht als Knicke, sondern als Maximalausschläge. Carboxylgruppen (neben freiem CO_2, für das eine Korrektur nötig ist) ergeben beim Titrieren ein erstes Maximum, das sich deutlich von einem zweiten Maximum, das eine Phenolgruppe anzeigt, unterscheidet. Kohleöle können mit dieser Methode ohne die langwierige Säure-Lauge-Extraktion sofort gleichzeitig auf beide Gruppen untersucht werden. Nähere Einzelheiten vermittelt das Original. H. Zellner.

Zur Titration sehr schwacher Säuren empfehlen T. Higuchi, J. Concha und R. Kuramoto[3] Lösungen der *Lithium-Aluminium-Amide* von n-Butylamin, di-n-Butylamin, Piperidin und Pyrrolidin als Maßflüssigkeiten an Stelle des früher angewendeten Lithiumaluminiumhydrids[4]. In *Tetrahydrofuran als Lösungsmittel* sind

[1] Analyt. Chemistry **20**, 784 (1948).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1157—1163 (1952). Carnegie Inst. of Technology, Pittsburgh, Pa. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 685—687 (1952). Univ. Wisconsin, Madison, Wis. (USA).

[4] Vgl. T. Higuchi u. Mitarb.: Science (Lancaster, Pa.) **111**, 63 (1950); Analyt. Chemistry **22**, 534 (1950); vgl. diese Z. **132**, 189 (1951); **134**, 198 (1951/52).

die Lithium-Aluminiumamide besonders gegenüber *Alkoholen* und *Phenolen* so starke Basen, daß mit p-Phenylaminoazobenzol als Indicator scharfe Farbumschläge bei der Titration erzielt werden. *Äthylalkohol, n-Butanol, 1-Naphthol, n-Amylalkohol* und *n-Propylalkohol* sind 1 Mol : 1 Mol dem Lithiumaluminiumpiperidid äquivalent. *Acetophenon* und *Benzophenon* kann man mit Lithium-Aluminium-n-dibutylamid in Gegenwart von mindestens 5fachem Überschuß an Butylamin gut titrieren. Auch hier ergibt sich das Molverhältnis 1 : 1. Ebenfalls titrierbar im Molverhältnis 1 : 1 sind: *Benzylbenzoat* mit Lithium-Aluminium-n-dibutylamid, *Acetanilid, Acetamid* und *Carbazol* mit Lithium-Aluminiumpyrrolidid. Im Molverhältnis 1 : 2 lassen sich *Phthalsäureanhydrid* und *Phthalimid* und *Phenylsalicylat* mit Lithium-Aluminiumpyrrolidid titrieren. Die LiAl-Amide haben gegenüber $LiAlH_4$ den Vorteil, daß ihre reduzierende Wirkung nicht sehr ausgeprägt ist, so daß Nebenreaktionen mit reduzierbaren funktionellen Gruppen ausbleiben. Die Titrationen sind unter Stickstoff auszuführen. K. Brodersen.

Zur Bestimmung aromatischer Nitroverbindungen in wasserfreien Lösungsmitteln teilen H. Brockmann und E. Meyer[1] einige auch theoretisch bemerkenswerte Beobachtungen mit. Pikrinsäure und 2,4,6-Trinitro-m-kresol lassen sich bei der Titration schwacher Säuren in Äthylendiamin mit Natriumcolaminat gut als Indicatoren verwenden (Farbumschläge von gelbrot nach farblos bzw. citronengelb nach tieforange). *Pikrinsäure* liefert in Äthylendiamin bei potentiometrischer Titration mit Natriumcolaminat nach Zusatz von 2 Äquivalenten Base einen citronenfarbigen Niederschlag und erst nach Verbrauch von 3 Äquivalenten Colaminat tritt ein Potentialsprung auf. Pikrinsäure verhält sich sonach gegen Colaminat wie eine dreibasische Säure. *2,4,6-Trinitro-m-kresol* bildet nach 1 Äquivalent Basenzusatz einen im Basenüberschuß gelben Niederschlag und zeigt insgesamt 2 Potentialsprünge. *2,4,6-Trinitrophenetol* verbraucht 3 Äquivalente Base: es verhält sich wie eine Verbindung mit 2 stark sauren und 1 schwach sauren Gruppe. *m-Dinitrobenzol* ist wie eine zweibasische Säure titrierbar. Nitrobenzol besitzt keine sauren Eigenschaften. H. Freytag.

Die volumetrische Bestimmung von Barbitursäurederivaten in nicht wäßrigen Lösungsmitteln ist Gegenstand von Untersuchungen von R. Heiz[2]. Dabei wird darauf hingewiesen, daß nur die Phenylbarbitursäure in wäßriger Lösung gegen Phenolphthalein titrierbar ist. Von den von J. S. Fritz und N. M. Lisicki[3] verwendeten Lösungsmitteln ist Benzol-Methanol ungeeignet. Dagegen erweist sich neben dem schwer zu beschaffenden Butylamin ein *gereinigtes Pyridin* als Lösungsmittel für die potentiometrische und visuelle Titration als gut verwendbar. Dabei ist auf Ausschluß von CO_2 streng zu achten. — Zur *Durchführung der Titration* werden etwa 30 ml des gereinigten Pyridinbasengemisches mit einigen Tropfen Indicatorlösung versetzt und mit Natriummethylat bis zum Farbumschlag neutralisiert. Dann löst man 0,1 bis 0,2 g der zu untersuchenden Substanz auf und titriert mit Natriummethylat unter Verwendung einer Antimonelektrode/Glaselektrode-Kombination. Zum Schutz gegen Kohlensäure wird Stickstoff auf die Flüssigkeitsoberfläche geleitet. Die vom Verf. untersuchten Barbiturate lassen sich mit Ausnahme von Äthylcyclohexenbarbitursäure, deren Titrationskurve ziemlich flach verläuft, leicht und genau bestimmen. Die am Ende der Titration auftretenden Niederschläge stören nicht. Bei einem Auftreten von gallertartigen Niederschlägen ist eine Vergrößerung des Volumens der Flüssigkeit notwendig. Für die visuelle

[1] Naturwissenschaften **40**, 242 (1953). Univ. Göttingen.

[2] Acta pharmac. int. (Kopenhagen) **2**, 257—269 (1951). Pharm. Hochsch., Kopenhagen.

[3] Analyt. Chemistry **23**, 589 (1951); vgl. diese Z. **137**, 217 (1952/53).

Titration eignet sich am besten Thymolblau, in einigen Fällen ist aber die Anwendung von Phenolphthalein vorteilhafter. — Beispiele für einige Titrationen sind angegeben. E. Baertich.

Eine ausführliche Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der Komplexone in der analytischen Chemie gibt H. Flaschka[1] (161 Literaturzitate). Der Bericht umfaßt die Anwendungen in der qualitativen und quantitativen Analyse bei Trennungen, in der Maßanalyse zur Bestimmung von Metall-Ionen und Säure-Anionen (wobei besonders auch auf die vielfach anwendbaren Verdrängungsreaktionen hingewiesen wird), in der Polarographie, Colorimetrie, bei der Analyse biologischer Flüssigkeiten usw. H. Kurtenacker.

Komplexometrische Titrationen. E. G. Brown[2] berichtet an Hand der Literatur (38 Zitate) ausführlich über *Anwendungsmöglichkeiten der Komplexone in der metallurgischen Analyse*, z. B. zur Bestimmung von Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Be, Bi, Ca, Mg, Ag, Tl, Zn. H. Kurtenacker.

Ph. B. Sweetser und C. E. Bricker[3] schlagen vor, ihr *Verfahren der spektrophotometrischen Bestimmung des Titrationsendes*[4] auch bei gewissen komplexometrischen Titrationen anzuwenden, bei denen die Farbumschläge der Indicatoren nicht leicht zu erkennen sind. Zur Durchführung der Titrationen verwenden die Verf. ein Beckman-Spektrophotometer, in welches besondere Titrationszellen mit einem Lichtweg von 7 cm eingebaut sind (Zeichnung im Original). Es werden *Bestimmungsverfahren für Eisen, Kupfer und Nickel* beschrieben. — *Die Eisenbestimmung* erfolgt unter Zusatz von Salicylsäure. Der tief gefärbte Eisensalicylatkomplex hat ein Absorptionsmaximum bei 525 mμ. Bei p_H 2,4 ist der Äthylendiamintetraacetat-Eisenkomplex viel beständiger als der Salicylat-Eisenkomplex, daher verschwindet die dunkle Farbe während der Titration und die Absorptionskurve (525 mμ) zeigt beim Äquivalenzpunkt einen scharfen Knick. — Man versetzt die zu untersuchende Lösung in der Titrationszelle mit 20 ml eines Acetatpuffers (0,2 m Natriumacetatlösung + 0,8 m Essigsäure) und verdünnt mit Wasser auf 90 ml. Der p_H-Wert der Lösung soll dann zwischen 1,7 und 2,3 liegen; sehr saure Lösungen werden zuerst mit NH_3 neutralisiert. Nach Zugabe von 1 ml 6%iger Salicylsäurelösung in Aceton gibt man aus einer Mikrobürette langsam 0,1 m Komplexon III-Lösung hinzu, gegen Ende der Titration nur noch in Anteilen von 0,1—0,2 ml. Nach jedem Zusatz wird die Absorption bei 525 mμ gemessen und gegen die verbrauchte Menge Maßflüssigkeit in ein Diagramm eingetragen. Der Schnittpunkt der beiden Absorptionsgeraden ergibt den Äquivalenzpunkt. — Der Verlauf der *Kupfertitration* wird durch Absorptionsmessungen bei 745 mμ verfolgt. Bei dieser Wellenlänge absorbiert Kupferkomplexonat bedeutend stärker als die einfache Kupfer-Ionenlösung. Man verfährt ähnlich wie bei der Eisenbestimmung (ohne Salicylsäurezusatz), bringt aber den p_H-Wert der Lösung mit Essigsäure-Acetatpuffer auf 2,4 bis 2,8. Bei der *Nickelbestimmung* verwendet man die Wellenlänge 1000 mμ (Absorptionsmaximum von Nickelkomplexonat) und den p_H-Wert 4. — Kationen, die bei den verwendeten p_H-Werten weniger stabile Komplexonate bilden als die zu bestimmenden Metalle stören nicht. Dies gilt z. B. für Ca, Ba, Mg, Zn, Cd, Mn^{II}, Sn^{IV},

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 234—241 (1953). Farben- u. Lackwerke E. Zankl Söhne, Graz-Gösting.

[2] Metallurgia (Manchester) **49**, 101—105 u. 151—155 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 253—255 (1953). Univ. Princeton, N. J. (USA).

[4] Vgl. Bricker, C. E., and Ph. B. Sweetser: Analyt. Chemistry **24**, 409, 1107 (1952); vgl. diese Z. **137**, 283/284 (1952/53); **141**, 55 (1954); Underwood, A. L.: Analyt. Chemistry **25**, 1910 (1953); vgl. diese Z. **142**, 458 (1954).

Cr^{III} und kleine Mengen Al. Dagegen werden die Titrationen durch Pb, Bi, Co, Fe^{III}, Cu^{II} und Ni beeinflußt. Bei der Cu-Bestimmung können geringe Mengen von Fe^{III} (etwa 0,01 g) durch Zusatz von NaF maskiert werden. Anwesendes Zinn wird durch Zugabe von 5 ml 20%iger Weinsäurelösung in Lösung gehalten. G. Denk.

Ph. B. Sweetser und C. E. Bricker[1] beschreiben im Anschluß an ihre vorstehenden Versuche die komplexometrischen *Bestimmungen von Magnesium, Calcium, Zink, Cadmium, Zirkonium und Titan*. Die Endpunktbestimmung beruht bei den ersten vier genannten Metallen darauf, daß Äthylendiamintetraacetat-Ion (Versenat-Komplexonat-Ion) bei p_H 10 im Ultraviolett eine starke Absorption aufweist, während die Kationen von Mg, Ca, Cd, Zn und ihre Versenatkomplexe bei 222 mμ und darüber sehr wenig absorbieren. Der Endpunkt bei komplexometrischen Titrationen in stark alkalischer Lösung (p_H 10) wird durch den plötzlichen Anstieg der Absorption so scharf angezeigt, daß man noch mit 0,001 m Komplexonlösung in einem Titrationsvolumen von 100 ml genau zu Ende titrieren kann. Die Absorptionsmessungen erfolgen beim Titrieren mit 0,001 m Maßlösung bei 222 mμ, mit 0,01 m Maßlösung bei 228 mμ, in Gegenwart von Citrat oder Cyanid bei 234—236 mμ. Bei p_H 7 oder niedrigeren p_H-Werten kann diese Art der Endpunktbestimmung nicht angewendet werden, weil die Komplexlösungen in neutralem oder saurem Gebiet nur schwach absorbieren. Man verwendet hier die Überschußtitration, wie unten bei der Zr-Bestimmung angegeben. Die Titanbestimmung erfolgt ähnlich, doch bietet sie keine Vorteile gegenüber bekannten Methoden. — *Titerstellung der Komplexonlösung*. Man versetzt 5—10 ml 0,01 m $CaCl_2$-Lösung in der Titrationszelle mit 2 ml Pufferlösung (60 g NH_4Cl + 570 ml konzentrierte NH_4OH-Lösung im Liter), verdünnt auf 100 ml und titriert bei 228 bzw. 222 mμ in der früher angegebenen Art mit 0,01 bzw. 0,001 m Komplexonlösung gegen verdünnte Pufferlösung. — *Die Bestimmung von Ca, Mg, Cd, Zn* erfolgt gleichartig. — *Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Magnesium*. Man bringt 5 ml 6,5%ige Citronensäurelösung und 10 ml 6 n Natronlauge in die Titrationszelle, verdünnt mit Wasser auf etwa 90 ml und titriert mit 0,01 m Komplexonlösung bei 234 mμ bis zum Anstieg der Absorption (Blindwert). Dann fügt man die Ca-Mg-Lösung zu und titriert zum zweiten Endpunkt. Die Differenz zwischen den beiden Endpunkten entspricht dem Ca-Gehalt. — *Bestimmung von Cadmium in Gegenwart von Zink*. Man bestimmt in einem Gemisch von 10 ml 6 n Natronlauge, 1 ml 10%iger KCN-Lösung und 80 ml Wasser den Blindwert wie bei der Ca-Bestimmung, jedoch unter Messung bei 236 mμ. Dann gibt man die zu untersuchende Lösung zu und titriert zum zweiten Endpunkt. Der Cd-Gehalt ergibt sich aus der Differenz. — *Bestimmung von Zirkonium*. Man versetzt 10 ml Standardkomplexonlösung mit 15 ml 5%iger Natriumacetatlösung, der zu untersuchenden Zr-Lösung und 1 ml 6%iger Salicylsäurelösung, verdünnt mit Wasser auf 85—90 ml und bringt mit 3 n NH_4OH-Lösung auf p_H 4,0. Hierauf stellt man das Spektrophotometer auf 520—525 mμ ein und titriert den Komplexonüberschuß mit Eisen(III)-Lösung wie früher angegeben zurück. 1 Mol Komplexon entspricht 1 g-Atom Zn. H. Kurtenacker.

Über das Verhalten einiger Kationen bei der komplexometrischen Bestimmung der Wasserhärte mit Trilon B (Komplexon III) in Gegenwart der Indicatoren Chromogenschwarz ET-00, saurem Chromblau und saurem Chromdunkelblau berichten T. B. Stjunkel, E. M. Jakimec und D. A. Savinovskij[2]. Die beiden letzten Farbstoffe besitzen eine ähnliche funktionell-analytische Gruppierung wie Eriochromschwarz T. Chromogenschwarz ET-00 ist in Gegenwart von Ca und Mg sowohl in saurem als auch in alkalischem Medium weinrot. Die anderen Farbstoffe sind im

[1] Analyt. Chemistry **26**, 195—199 (1954). Univ. Princeton, N. J. (USA).

[2] Ž. anal. Chim. **8**, 163—167 (1953) [Russisch]. Uraler polytechn. Inst.

alkalischen Medium in Gegenwart von Ca und Mg rot bis rosa, in Abwesenheit dieser Ionen violett bzw. graublau gefärbt. Alle drei Farbstoffe besitzen im alkalischen Gebiet eine hohe Empfindlichkeit in bezug auf Ca^{++}, Mg^{++}, Zn^{++}, Mn^{++} und Cu^{++}. Die Empfindlichkeit des ersten Farbstoffes für Ca und Mg steigt, wenn der p_H-Wert der Probe von 9,8—12,3 zunimmt. Bei der Härtebestimmung des Wassers wird Zn^{++} mittitriert, wodurch erhöhte Härtezahlen erhalten werden. Al^{3+}-Ionen und Fe^{3+}-Ionen stören bis zu einer Konzentration von 20 bzw. 10 mg/Liter nicht. Man verdünnt also das zu prüfende Wasser, bis die Al- und Fe-Konzentrationen unter die kritische Grenze sinken. Zur Beseitigung der Störungen durch Cu und Zn versetzt man die Probe vor Zugabe der Pufferlösung und des Indicators mit 1 ml 5—10%iger Natriumsulfidlösung. Mangan in Mengen von 0,5 mg/Liter beeinflußt die Härtebestimmung nicht. Störungen durch größere Mangankonzentrationen (die aber in natürlichen Wässern nicht vorkommen) können durch Zugabe von $NH_2OH \cdot HCl$ aufgehoben werden. A. Trofimow.

Für *die Gesamthärtebestimmung des Wassers nach dem Komplexonverfahren* empfehlen G. Hamann und W. Neumann[1] die speziellen Äthylendiamintetraacetatlösungen (Titriplexlösungen A, B und C) und Indicatorpuffertabletten der Firma E. Merck, Darmstadt. Die Maßlösungen, die für verschieden harte Wässer bestimmt sind, enthalten neben dem Natriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure in unterschiedlichen Konzentrationen noch einen Zusatz von Zinkäthylendiamintetraacetat, das einen besseren Farbumschlag des Indicators bewirkt, als das sonst empfohlene Magnesiumkomplexonat. Die Indicatortablette enthält außer einem Indicatorgemisch mit Eriochromschwarz T noch NH_4Cl. *Arbeitsweise.* 1. Titration von Rohwässern und harten bis mittelharten Wässern mit Äthylendiamintetraacetatlösung A bzw. von weichen, vorenthärteten und enthärteten Wässern mit Maßlösung B. In 100 ml des zu prüfenden Wassers wird eine Indicatortablette gelöst. Nach Zugabe von 1 ml Ammoniak (0,9 l) wird sogleich mit Lösung A bzw. B titriert, bis die rote Farbe über einen grauen Farbton in ein reines Grün umschlägt. 1 ml verbrauchte Komplexonlösung A $\cong$ 5,6° d. H., B = 1° d. H. 2. Die Titration mit Äthylendiamintetraacetatlösung C erlaubt die Bestimmung mit dem Meßrohr H DIN 12812 wie bei der Härtebestimmung nach Boutron-Boudet. Barbara Grüttner.

Die indirekte Bestimmung von Silber und Halogenen läßt sich nach H. Flaschka[2] mittels Komplexon mikrotitrimetrisch durchführen. Sie verläuft nach dem Prinzip, daß aus ammoniakalischer Nickeltetracyanidlösung durch Silbersalzlösungen, die auch die zu prüfenden Halogene enthalten können, Nickel in Freiheit gesetzt und mit Komplexon gegen Murexid titriert wird. Da dadurch indirekt auch äquivalente Mengen von Silber und Halogenen erfaßt werden, besitzt man so ein schnelles Titrationsverfahren an Stelle der umständlicheren gravimetrischen Methode. — *Nickeltetracyanidlösung*: Man löst 25 g $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 50 ml Wasser, versetzt unter Rühren mit 25 g KCN, fügt zu der honiggelben Lösung 100 ml 95%igen Alkohol, wodurch fast alles gebildete Kaliumsulfat ausfällt, engt das Filtrat bei 70° C bis zum Kristallbrei ein und gibt unter Rühren 50 ml Alkohol zu. Der abgesaugte gelbe Niederschlag wird mit 5 ml Alkohol gewaschen und 2—3 Tage zur Zersetzung des überschüssigen Kaliumcyanids stehen gelassen. Die Lösung bereitet man durch Lösen von je 100 mg des Reagenses in 10 ml Wasser. *Arbeitsweise*: Nach Zugabe des Murexidindicators[3] fügt man zu der mit einigen Tropfen 3 n-

[1] Chemiker-Ztg. **77**, 438 (1953). Darmstadt.

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 21—26 (1953). Lack- u. Farbenw. A. Zankl Söhne, Graz-Gösting.

[3] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 38 (1952); vgl. diese Z. **137**, 453 (1952/53); vgl. auch Huditz, F., u. H. Flaschka: diese Z. **136**, 185 (1952).

Ammoniak versetzten Nickeltetracyanidlösung eine gemessene Menge der zu prüfenden *Silber*salzlösung oder zur *Halogen*bestimmung eine ammoniakalische Lösung des entsprechenden Silberhalogenids und titriert das freigesetzte Nickel nach H. Flaschka[1]. 1 ml 0,01 m Komplexonlösung entspricht 2,1576 mg Ag bzw. 0,70914 mg Cl. H. Zellner.

G. Brunisholz, M. Genton und E. Plattner[2] entfernen neben Ca anwesende *Phosphat-Ionen im Anionenaustauscher*, gleichzeitig anwesendes Eisen (z. B. in Phosphorit) wird zunächst in schwach saurem Medium als $FePO_4$ abgeschieden. — *Bestimmung des Calciums in Gegenwart von Phosphat.* Man verwendet den Ionenaustauscher Amberlite IR-4b in der schon früher beschriebenen Apparatur[3], aktiviert mit 100 ml 2 n Salzsäure und wäscht mit 200 ml Wasser nach. Die auf 100—150 ml verdünnte saure Analysenlösung wird mit 2 n Ammoniaklösung gegen Dimethylgelb als Indicator neutralisiert. Man läßt die Lösung dann mit der Geschwindigkeit von 10—15 ml/min durch die Säule laufen und wäscht mit 200 ml Wasser nach. *Ist Magnesium abwesend*, so setzt man für je 100 ml zu titrierender Lösung 5 ml Pufferlösung (54 g NH_4Cl + 350 ml 25%ige Ammoniaklösung in 1 Liter) zu und titriert in Gegenwart von Mischindicator (500 mg Eriochromschwarz T + 125 mg Dimethylgelb in 100 ml Diäthanolamin puriss[4]). mit 0,05 m Mg-haltiger Komplexonlösung (20,9 g Komplexon III — 1,5 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + 20 ml 2 n NH_3 in 1 Liter) bis zum Farbumschlag von rot nach schmutzig grau. In der Nähe des Äquivalenzpunktes muß man langsam titrieren. Die Resultate sind auf ± 0,05—0,25% genau. *In Anwesenheit von Magnesium* versetzt man die neutrale, auf 300—400 ml verdünnte Probelösung mit einer gemessenen Menge 0,05 m magnesiumfreier 0,05 m Komplexonlösung (18,6 g Komplexon III Liter) in geringem Überschuß, setzt 20 ml 2 n Natronlauge und 30—40 Tr. Murexidlösung (75 mg in 50 ml Diäthanolamin oder frisch hergestellte, gesättigte wäßrige Lösung) zu und titriert sofort mit 0,05 m Calciumnitratlösung zurück. Der Farbumschlag von blauviolett nach rotviolett wird unter Verwendung einer Vergleichslösung, die Natronlauge und dieselbe Menge Indicator enthält, gut erkannt. Sind mehr als 30 mg Mg vorhanden, so füllt man vor der Rücktitration in einem Meßkolben auf, filtriert und titriert einen aliquoten Teil des Filtrates. — *Bestimmung von Calcium in Phosphorit.* Nach Abscheidung der Kieselsäure füllt man in einem 250 ml-Meßkolben auf, filtriert, neutralisiert einen aliquoten Teil des Filtrates (auf 100 ml verdünnt) zur Abscheidung des Eisens mit 2 n Ammoniaklösung gegen Dimethylgelb und läßt den Niederschlag bei 40° C zusammenballen. Nach dem Abkühlen gießt man ohne zu filtrieren durch die Austauschersäule, wäscht mit 200 ml Wasser nach und titriert das Calcium in Gegenwart von Murexid direkt mit Komplexonlösung, da meist nur wenig Magnesium vorhanden ist. Die Ergebnisse stimmen mit den nach Standardmethoden erhaltenen Zahlen gut überein. Barbara Grüttner.

R. Jenness[5] empfiehlt für die *Bestimmung von Calcium und Magnesium in Milch und Milchprodukten* ebenfalls die *Entfernung der störenden Phosphat-Ionen mit Hilfe eines Anionenaustauschers.* — *Ausführung.* Die zu untersuchenden Milchproben werden entweder auf trockenem Wege (Glühen bei 600° C) oder auf nassem Wege (mit Salpetersäure-Perchlorsäure) verascht. Man kann aber auch mit Vorteil Casein durch Säure fällen und das Filtrat zur Bestimmung benutzen, wobei man am besten

[1] S. Fußnote [3], S. 203.

[2] Helv. chim. Acta **36**, 782—787 (1953). Univ. Lausanne (Schweiz).

[3] Brunisholz, G.: Helv. chim. Acta **35**, 1003 (1952); vgl. diese Z. **138**, 189 (1953).

[4] Vgl. E. M. Diskant: Analyt. Chemistry **24**, 1856 (1952); vgl. diese Z. **141**, 52 (1954).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 966—968 (1953). Univ. St. Paul, Minn. (USA).

wie folgt verfährt: 10 ml Milch werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 20 ml Wasser verdünnt, dann mit 2 ml n Salzsäure und nach 10 min Stehen mit 2,5 ml 0,5 n Natronlauge versetzt. Die Säure löst die kolloiden Calciumsalze und dispergiert das Casein. Wenn man nun mit Alkali auf p_H 4,0—4,1 bringt, wird das Casein gefällt und das Calcium bleibt in Lösung. Man füllt zur Marke auf und filtriert. 10 ml des klaren Filtrats läßt man durch eine Säule (7 × 250 mm) laufen, die mit 3 g des Anionenaustauschers Duolite A-4 gefüllt ist und durch die man vorher mehrere Portionen n Natriumacetatlösung, gefolgt von Waschwasser, hat fließen lassen. Das Calcium wird aus der Austauschersäule mit 2 Portionen von je 10 ml Wasser herausgewaschen. Zur Calciumbestimmung versetzt man einen Teil des Effluats mit der genügenden Menge 1,5 n Natronlauge, um den p_H-Wert auf mehr als 10 zu bringen (Prüfung mit Indicatorpapier), fügt 0,2 g Murexidindicator (1:100 mit NaCl verrieben) hinzu und titriert mit Komplexon III-Lösung (10 g Komplexon III + 2 g NaOH-Plätzchen in 1 Liter). Ein weiterer Teil der Lösung wird zur Bestimmung von Ca + Mg mit 0,5 ml Pufferlösung (4 g Borax + 1 g NaOH + 0,5 g Na_2S in 100 ml) und, wenn nötig, mit 1—2 Tr. 1,5 n Natronlauge versetzt, um den p_H-Wert 8—10 zu erhalten. Hierauf fügt man 3 Tr. Eriochromschwarz T-Indicatorlösung (1 g in 30 ml Wasser + 1 ml n Na_2CO_3-Lösung gelöst und mit Isopropanol auf 100 ml aufgefüllt) zu und titriert mit der Komplexonlösung zur blauen Farbe. 1 ml der Maßlösung entspricht ungefähr 1 mg Ca oder 0,6 mg Mg. Der genaue Titer wird mit Standard-Calcium- oder Magnesiumlösung gestellt. — Bei Zusatzversuchen wurden 101—103% des zugefügten Calciums bzw. 90—95% des zugefügten Magnesiums wiedergefunden. Das Ionenaustauschverfahren kann für *Molken* oder *Milchdialysate* ohne vorhergehende Veraschung angewendet werden.

H. Flaschka[1] gibt folgende Arbeitsvorschrift für die *Mikrobestimmung des Calciums und der Gesamthärte im Wasser.* — *Calciumhärte.* Man versetzt 5 ml Wasser mit 3—4 Tr. 50%iger Natronlauge und genügend Murexidpulver und titriert mit Komplexon III-Lösung (0,3318 g Komplexon III + 0,05 bis 0,1 g Mg-Komplexonat in 1 Liter Wasser gelöst) bis die violette Farbe bestehen bleibt. — *Gesamthärte.* Man fügt zu 5 ml Wasser 8—10 Tr. Pufferlösung (5,4 g NH_4 und 35 ml konz. Ammoniaklösung auf 100 ml verdünnt), einige Kristalle KCN (oder Na_2S) sowie die nötige Menge Eriochromschwarz T-Pulver und titriert auf Reinblau. Gegen Ende der Titration ist ein Erwärmen auf 50—60° C günstig. — Die *Magnesiumhärte* ergibt sich aus der Differenz. H. Kurtenacker.

Für die komplexometrische Bestimmung von geringen Mengen an Calcium in Kochsalzlösungen empfehlen P. J. Hol und G. H. Leferink[2] zur besseren Erkennung des Farbumschlages des Eriochromschwarz T-Indicators außer dem Zusatz von Magnesiumkomplexonat die Beleuchtung des Titriergefäßes von unten her. In einer späteren Arbeit, die die *komplexometrische Bestimmung von Sulfat und Calcium (gegebenenfalls Ca^{2+} + Mg^{2+}) in Kochsalzlösungen* behandelt, macht P. J. Hol[3] von der Tatsache Gebrauch, daß der Farbumschlag von Eriochromschwarz T bedeutend schärfer sichtbar wird, wenn man der Lösung einen im alkalischen Gebiet gelben Farbstoff, z. B. Methylrot zugibt. Der Farbwechsel erfolgt dann von orangerot in ein helles, sehr gut zu erkennendes Grün. — *Ausführung. Sulfatbestimmung.* Eine bestimmte Menge an Kochsalzlösung (100—150 mg SO_4^{2-} enthaltend) wird in einem 1 Liter-Becherglas mit dest. Wasser auf 400 ml verdünnt, mit 5 Tr. alkoholischer 0,08%iger Methylrotlösung versetzt und mit

[1] Melliand. Textilber. **34**, 1059—1060 (1953).

[2] Chem. Weekbl. **49**, 733—735 (1953) [Holländisch]. N. V. Koninkl. Nederl. Zoutindustrie, Hengelo (Holland).

[3] Chem. Weekbl. **50**, 21—23 (1954) [Holländisch].

etwa n Natronlauge auf Gelb titriert. Dann fügt man 1 ml etwa n Salzäure hinzu und 25 ml Bariumchloridlösung (24,0—24,4 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + 10 bis 15 ml n Salzsäure im Liter) und erhitzt einige Sekunden lang zum Sieden. Nach Zugabe von 250 ml Wasser und Abkühlen auf mindestens 25° C versetzt man mit 2 ml Methylrotlösung, 6 ml Eriochromschwarz T-Lösung (125—130 mg Eriochromschwarz T + 1200 mg Hydroxylaminchlorhydrat bei etwa 50° C in 96%igem Alkohol auflösen und nach Abkühlen auf 100 ml auffüllen), 10 ml Magnesiumkomplexonatlösung (40 g im Liter) und 20 ml Pufferlösung (54 g Ammoniumchlorid + 350 ml 25%iges Ammoniak im Liter). Man titriert mit Komplexon III-Lösung (3,3250 g im Liter) unter Umrühren auf helles Grün. *Zur Ca^{++}- (bzw. Ca^{++}- und Mg^{++}-) Bestimmung* verdünnt man 50 oder 100 ml Probelösung in einem Becherglas von 1 Liter auf 675—700 ml, fügt 2 ml Methylrot- und 6 ml Eriochromschwarz T-Lösung hinzu und titriert wie vorher. L. Acker.

Auch nach A. de Sousa[1] eignet sich das komplexometrische Titrationsverfahren sehr gut zur *Bestimmung von Calcium und Magnesium in chloridreichen Lösungen (Salzlake, rohes Meersalz)*. Verf. verwendet die übliche Ausführung der Titration[2]. Die Ergebnisse weichen um weniger als 0,5% vom Sollwert ab. Barbara Grüttner.

Für die Schnellbestimmung von Calcium und Magnesium in Erzen und Schlacken empfehlen G. Graue und A. Zöhler[3] das komplexometrische Verfahren. Die störenden Metalle werden durch Fällen mit Schwefelammonium in Gegenwart von NH_4Cl beseitigt. — *Ausführung.* Man löst 1 g Probe in 15 ml konz. Salzsäure, oxydiert, dampft ein, scheidet die Kieselsäure wie üblich ab und fängt das Filtrat in einem 500 ml-Meßkolben auf. Nach Zusatz von 25 ml 20%iger NH_4Cl-Lösung macht man schwach ammoniakalisch, versetzt mit einem Überschuß an Ammoniumsulfidlösung, kocht kurz auf und verdünnt nach dem Abkühlen zur Marke. Zur Calciumbestimmung versetzt man 50 ml des Filtrates mit 40 ml n Natronlauge und 1 ml frisch hergestellter 0,05%iger Murexidlösung und titriert mit 0,036 n Komplexon III-Lösung (1 ml = 1 mg CaO) auf Weinrot. Für die Bestimmung der Summe Calcium und Magnesium kocht man weitere 50 ml des Filtrates bis zur Entfärbung, kühlt auf 40—50° C und versetzt mit 10 ml Pufferlösung (9 g NH_4Cl + 63 ml 25%ige NH_3-Lösung im Liter) und einem Überschuß von etwa 10 ml der Komplexonlösung. Nach Zugabe von 0,4 ml Eriochromschwarz T-Indicatorlösung (0,2 g + 2 ml 0,1 n Salzsäure in 100 ml, 14 Tage haltbar) titriert man mit 0,036 n $MgCl_2$-Lösung zurück. Als Vergleichslösungen zur besseren Erkennung des Titrationsendes dienen mit Indicator versetzte Blindproben. H. Kurtenacker.

M. D. E. Jonckers[4] empfiehlt das komplexometrische Titrationsverfahren zur *Bestimmung von Calcium und Magnesium in Zuschlagmaterialien und dergleichen der Eisenhüttenindustrie.* Man löst 1 g Probe wie üblich, bestimmt das Ungelöste, entfernt aus dem Filtrat die Sesquioxyde durch doppelte Fällung mit Ammoniak in Anwesenheit von jeweils 2,5 g NH_4Cl und verdünnt das Filtrat unter Ausschluß von CO_2 im 500 ml-Meßkolben zur Marke. 50 ml des Filtrates versetzt man zur *Calciumbestimmung* mit 200 ml Wasser, 20 ml 2 n Natronlauge, 12 Tr. 0,5%iger Murexidlösung und titriert mit 0,1 n Komplexon III-Lösung zur blauvioletten

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 305—308 (1953). Inst. Supérieur Technique, Lisbonne (Portugal).

[2] Druckschrift, Firma B. Siegfried, Zofingen (Schweiz).

[3] Angew. Chem. **65**, 532—533 (1953). Hüttenwerke Phönix A. G., Duisburg-Ruhrort.

[4] Chim. analytique **35**, 101—108 (1953). S. A. „Forges de la Providence", Marchienne-au-Pont (Belgien).

Farbe. Zur sicheren Feststellung des Endpunktes kann eine austitrierte Lösung als Vergleichslösung dienen. — Für die *Magnesiumbestimmung* versetzt man weitere 50 ml des Filtrates mit 50 ml Wasser und 10 ml Ammoniaklösung (0,91), erwärmt auf 45° C und fügt genau die vorher bestimmte Menge 0,1 n Komplexonlösung zu, um das Calcium zu binden. Dann gibt man 8 Tr. einer gepufferten 0,2%igen Eriochromschwarz T-Lösung (Puffer ist der übliche NH_4Cl-Puffer, p_H 10) zu und titriert mit 0,1 n oder 0,01 n Komplexonlösung auf Reinblau. W. Gottwald.

Die Anwendbarkeit der komplexometrischen Calcium-Magnesium-Bestimmung mit Murexid bzw. Eriochromschwarz T als Indicatoren *auf silicathaltiges Material* hat auch J. Banks[1] untersucht. Er stellt fest, daß in 0,5 g Probematerial nach Abtrennung der Kieselsäure sowie Abtrennung der störenden Elemente der Eisen- und Mangan-Gruppe auf üblichem Wege die Titration gut und schnell ausführbar ist. K. Brodersen.

E. Leroi und J.-A. Gautier[2] untersuchten die Anwendbarkeit der komplexometrischen Titration auf die *Calciumbestimmung in pharmazeutisch wichtigen Calciumsalzen organischer Säuren*[3]. Es wurden drei bekannte Arbeitsweisen miteinander verglichen, nämlich 1. die direkte Titration in stark alkalischem Medium (p_H > 12) unter Verwendung von Murexid als Indicator (Farbumschlag von Rot in Violett); 2. die direkte Titration in gepufferter ammoniakalischer Lösung in Anwesenheit einer gemessenen Menge Magnesiumsalz mit Eriochromschwarz T als Indicator (Farbumschlag von Blaugrün in Weinrot); 3. die indirekte Titration durch Zugabe eines Komplexon III-Überschusses und Rücktitration mit Standardmagnesiumsalzlösung unter Verwendung des Eriochromschwarzindicators. Von den drei Arbeitsweisen ist die direkte Titration mit Murexid (Arbeitsweise 1) nach Meinung der Verf. am meisten zu empfehlen. Die Durchführung ist einfach, der Farbumschlag in 0,1 n Lösung ist im Gegensatz zu Literaturangaben gut zu erkennen, das Verfahren ist weitgehend selektiv. Von fremden Metallen ist nur Kupfer auszuschließen, Ba^{++}, Sr^{++} sowie beträchtliche Mengen Mg^{++} stören nicht. Mit Ausnahme von Calciumoxalat (das in Alkalilauge unlöslich ist) können alle unten angeführten Calciumsalze organischer Säuren bestimmt werden. Arbeitsweise 3 eignet sich für alle Calciumsalze einschließlich des Oxalates. Das Verfahren ist aber nicht selektiv, da alle 2- und 3-wertigen Metalle einschließlich Magnesium stören (man findet die Summe Ca + Mg). Der Farbumschlag soll manchmal schlechter zu erkennen sein als der mit Murexid. Die ebenfalls nicht spezifische Arbeitsweise 2 ist für Calciumoxalat und -tartrat nicht anwendbar. — Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Calciumsalze: *Formiat, Acetat, Propionat, Äthoxyacetat, Oxalat, Diäthylsulfat, Lactat, Tartrat, Gluconat, Läevulinat, Glycerophosphat, Ascorbat, Acetylglykokollat, Glutaminat, Pantothenat, Benzoat, Phenylacetat, Salicylat, Acetylsalicylat, Paraaminosalicylat, Phthalat, Nicotinat und Pinonat.* Mit den oben angegebenen Ausnahmen sind alle diese Salze nach den drei Methoden bestimmbar. Die Resultate stimmen mit den Ergebnissen der manganometrischen Ca-Bestimmung (Fällung als Oxalat und Titration mit Permanganatlösung) befriedigend überein.

R. L. Stephen[4] verwendet zur *komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium in pharmazeutischen Präparaten* verhältnismäßig hohe Einwaagen,

[1] Analyst (London) **77**, 484—488 (1952). 18 a Linden Avenue, Woodseats, Sheffield (England).

[2] Ann. pharmac. franç. **11**, 329—336 (1953).

[3] Vgl. auch J.-A. Gautier und E. Leroi: Ann. pharmac. franç. **10**, 657 (1952); vgl. diese Z. **140**, 455 (1953).

[4] J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 709—714 (1953).

versetzt mit einem Überschuß an 0,5 m Komplexon III-Lösung und titriert den unverbrauchten Rest mit 0,5 n $CaCl_2$- oder 0,5 n $MgSO_4$-Lösung zurück. Bei der Summenbestimmung von Ca und Mg liegt das p_H-Optimum zwischen 9,6 und 10,4, bei der Bestimmung von Ca allein soll der p_H-Wert größer als 12,0 sein. Größere Mengen Eisen müssen vor den Bestimmungen entfernt werden. Zulässig sind bei den Titrationen mit Eriochromschwarz T bzw. Murexid 0,5 bzw. 0,25 mg Fe, nach Zusatz von $NH_2OH \cdot HCl$ 1,25 bzw. 0,5 mg Fe. Störungen durch Phosphat-Ionen werden durch Zusatz von Zucker vermieden (die Abscheidung von Calciumphosphat beim Alkalischmachen unterbleibt dann). — *Ausführung.* Für die Ca-Bestimmung versetzt man die schwach mineralsaure, auf 150 ml verdünnte Lösung der Probe mit einem Überschuß an 0,5 m Komplexonlösung (die durch NaOH-Zugabe stabilisiert ist), fügt 4 ml 0,5 n Natronlauge und 0,2 g Indicatorgemisch (0,6 g Murexid + 0,5 g Naphtholgrün + 100 g NaCl) zu und titriert mit 0,5 m $CaCl_2$-Lösung bis zum Auftreten bleibender Rotfärbung. Für die Summentitration Ca — Mg fügt man der mit Komplexonüberschuß versetzten Lösung 10 ml 5 n Ammoniaklösung und 0,2 g Eriochromschwarz T-Indicator (0,2 g Farbstoff mit 100 g NaCl verrieben) zu und titriert mit 0,5 n $CaCl_2$- oder 0,5 n $MgSO_4$-Lösung (gegen Ende langsam) bis zur bleibenden Rotfärbung. — Das Verfahren wurde mit gutem Erfolg angewendet für die $CaCO_3$-*Bestimmung in Gemischen mit Magnesiumtrisilicat* und für die Ca-*Bestimmung in Calciumgluconat, in entwässertem Gips* (der unmittelbar in der ammoniakalischen Komplexonlösung bei etwa 40° C gelöst wird), *in Calciumlactophosphat* und *in Calciumphosphat* (Zusatz von 20 ml Syrup vor der Rücktitration).

J. S. Faber[1] berichtet nach einer ausführlichen Besprechung der Grundlagen der komplexometrischen Titrationen ebenfalls über *die Untersuchung von pharmazeutischen Calciumpräparaten.* Er bestimmt Calcium im *Chlorid, Amygdalat, Gluconat, Glycerophosphat, Lactat, Lävulinat, Pantothenat* und *Saccharat.* Die Ergebnisse der indirekten und direkten Titrationen stimmen mit nach „klassischen" Methoden festgestellten Ca-Werten sehr gut überein. Der von R. L. Stephen[2] bei der Titration von Phosphat oder Glycerophosphat empfohlene Zusatz von Saccharose ist nach Faber entbehrlich, wenn in den unten angegebenen Verdünnungen gearbeitet wird. Der Verf. zieht wie Leroi und Gautier (s. o.) das direkte Titrationsverfahren mit Murexid als Indicator der indirekten Arbeitsweise vor. Der Farbumschlag ist scharf, wenn in genügend stark alkalischer Lösung ($p_H \geqq 12$) gearbeitet wird. — *Direkte Bestimmung.* Man löst 1—2 Milliäquiv. der Probe in Wasser und möglichst wenig Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf etwa 100 ml, fügt 4—5 ml 4 n Natronlauge und 50 mg Indicator (Murexid-NaCl-Gemisch 1:100) zu und titriert mit Komplexon III-Lösung bis zum Farbumschlag rot—violettblau. Die Maßflüssigkeit wird mit $CaCl_2$-Lösung gestellt.

A. Holasek und H. Flaschka[3] erweitern ihre früher[4] angegebene Methode zur Calciumbestimmung auf die *Bestimmung von Magnesium und Calcium im Serum.* Das Serum muß zunächst mit *reinster* Trichloressigsäure enteiweißt werden, hierauf wird Calcium als Oxalat gefällt und im Zentrifugat das Magnesium bestimmt. Der Oxalatüberschuß muß klein gehalten werden, sonst wird der Endpunkt der

[1] Pharmaceut. Weekbl. **89**, 129—142 (1954) [Holländisch]. Rijksuniversiteit Groningen.

[2] Vgl. das vorstehende Referat.

[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 57—60 (1952). Univ. Graz.

[4] Flaschka, H., und A. Holasek: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **288**, 244 (1951); vgl. diese Z. **137**, 319 (1952/53).

Magnesiumtitration schleppend. Im enteiweißten Serum findet man immer mehr Calcium als ohne Enteiweißung. — *Ausführung.* Man versetzt 2 ml Serum mit 2 ml 10%iger Trichloressigsäure, zentrifugiert nach 10 min und neutralisiert 2 ml der klaren Flüssigkeit mit verd. Ammoniak gegen Methylrot. Nach Versetzen mit 1 ml 1%iger Natriumoxalatlösung läßt man 6 Std stehen, verdünnt zur Marke (10 ml) und zentrifugiert. Die überstehende klare Flüssigkeit wird zur Mg-Bestimmung mit 1 ml n Salzsäure und 2 ml 3 n Ammoniak versetzt, dann fügt man Eriochromschwarz T-Indicator zu und titriert mit 0,001 m Komplexon III-Lösung bis zum Umschlag von weinrot nach blau. 1 ml 0,001 m Maßlösung entspricht 2,43 mg% Mg. — Der Calciumoxalatniederschlag wird in 1 ml n Salzsäure gelöst. Hierauf gibt man 2—3 mg Magnesiumkomplexonat zu, versetzt mit 2 ml 3 n Ammoniak und verfährt weiter wie angegeben. 1 ml 0,001 m Maßlösung entspricht 4 mg% Ca.

Bei der komplexometrischen Bestimmung von Calcium im Serum nach H. Flaschka und A. Holasek[1] kommt man, wie K.-H. Kimbel[2] mitteilt, ohne Zusatz von Magnesiumkomplexonat aus, wenn man der salzsauren Lösung von Calciumoxalat *zuerst* den Indicator zusetzt und dann erst alkalisch macht. Der Indicator verhindert die Ausfällung von Calciumoxalat beim Alkalischmachen, wenn die Lösung nicht mehr als 0,1% Natriumoxalat enthält. Der Farbumschlag von Eriochromschwarz T (= Chromogenschwarz „Bayer") wird bedeutend verschärft und auch bei künstlichem Licht gut erkennbar, wenn man der zu titrierenden Lösung 1 Tr. Methylrotlösung oder einen anderen im alkalischen gelben Farbstoff zusetzt. Der Farbumschlag erfolgt dann von Orangerot über schmutzig braungrün nach reinem grün[3]. Die 1%ige äthanolische Chromogenschwarzlösung wird durch einen Zusatz von 1% Na_2CO_3 über viele Wochen haltbar. Der p_H-Wert der zu titrierenden Calciumlösung soll im Bereich p_H 11—12 liegen und nicht bei p_H 8—10, wie bisher angegeben. Außer dem NH_4Cl NH_4OH-Puffer kann auch ein Glykokoll/NaOH-Puffer (0,1 molar) angewendet werden. — Unter Berücksichtigung der vorstehenden Angaben ist das Verfahren von Flaschka und Holasek für die klinische Ca-Bestimmung zu empfehlen.

L. R. Davis und M. J. H. Smith[4] untersuchen die *Anwendbarkeit der komplexometrischen Calciumbestimmung* für Serienbestimmungen *im Serum.* 1 oder 2 ml Serum werden mit 50 ml Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann in üblicher Weise mit Standard-Äthylendiamintetraessigsäurelösung unter Verwendung von Murexid als Indicator titriert. Die Autoren finden, daß der Titrationsendpunkt selbst mit Vergleichslösung schwer zu erkennen ist. Das Erkennen wird auch durch Hämolyse im Serum sowie durch Änderung der Behandlungsverhältnisse erschwert. Das unangenehme Schäumen der Lösung beim Schütteln kann durch Zugabe eines Tropfens Caprylalkohol verhindert werden. Trotzdem man bei einiger Übung recht gute Resultate erhalten kann und die Bestimmung einfach und schnell durchführbar ist, halten die Verf. das Verfahren wegen der schwierigen Endpunktserkennung für laufende klinische Untersuchungen für ungeeignet. H. Kurtenacker.

[1] Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **288**, 244 (1951); vgl. diese Z. **137**, 319 (1952/1953).

[2] Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **293**, 273—277 (1953). Mediz. Univ.-Poliklinik, Würzburg.

[3] Vgl. auch P. J. Hol, Chem. Weekbl. **50**, 21 (1954); vgl. diese Z. **143**, 205 (1954).

[4] J. clin. Pathol. **6**, 198—200 (1953). King's Coll. Hosp., Med. School, Denmark Hill, London.

E. Kaufmann[1] empfiehlt für die *Calcium- und Magnesiumbestimmung im Serum* das Verfahren von A. E. Sobel und A. Hanok[2] mit der Abänderung, daß an Stelle von 20 oder 50 μl Serum 2 ml für eine Bestimmung verwendet werden. Die Pufferlösung, von der 15 ml je Bestimmung zugesetzt werden, enthält 17,8 ml Diäthanolamin im Liter. Der mittlere Analysenfehler beträgt ± 0,035 ml bei einem Gesamtverbrauch von etwa 0,4 ml Komplexonlösung. Hauptmangel der Methode ist die schwierige Feststellung des Titrationsendes. Man erkennt es besser, wenn man statt mit frischem Serum mit Trockenserum arbeitet, das zur Analyse in Wasser gelöst wird. W. Gottwald.

Die Bestimmung von Bariumsulfat kann nach R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West[3] durchgeführt werden, indem man den gefällten (nicht den geglühten) $BaSO_4$-Niederschlag in einem Überschuß an titrierter ammoniakalischer Äthylendiamintetraacetatlösung löst und den unverbrauchten Komplexonrest mit Magnesiumchloridlösung zurücktitriert. Zur Reinigung von etwa mitgefälltem Eisen- oder anderen Metallsalzen scheidet man den $BaSO_4$-Niederschlag aus der ammoniakalischen Komplexonlösung wieder mit Säure ab[4] und bringt erst den so gereinigten Niederschlag zur Titration in Lösung. Das Titrationsverfahren gibt sehr genaue Werte. — *Ausführung.* Man läßt den wie üblich gefällten $BaSO_4$-Niederschlag über Nacht stehen, filtriert dann durch einen Bausch Filterpulpe, wäscht mit Wasser bariumsalzfrei und saugt dann das Filter unter schwachem Druck trocken. Filter und Niederschlag werden in das Fällungsgefäß zurückgebracht und mit einer gemessenen Menge 0,02 n Komplexon III-Lösung, sowie mit 5 ml 9 m NH_3-Lösung versetzt. Man kocht 5—10 min lang, setzt 10—12 Tr. 0,5%ige äthanolische Eriochromschwarz T-(Solochromschwarz)-Lösung zu und titriert mit 0,02 m $MgCl_2$-Lösung bis zur rein roten Farbe. 1 ml 0,02 m Komplexonlösung entspricht 0,6412 mg S.

P. J. Jackson[5] bestätigt die gute Brauchbarkeit der von R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West[6] empfohlenen *Filtrationsart von $BaSO_4$-Niederschlägen* durch eine Papierfilterscheibe, die in einem Gooch-Tiegel eingelegt wird. Außerdem bestätigt der Verf. die sehr gute Haltbarkeit der Lösungen des Eriochromschwarz T-Indicators in Triäthanolamin[7]. Man löst 1 g des Farbstoffs in 100 ml Triäthanolamin unter schwachem Erwärmen und verwendet 3—4 Tr. der Lösung für 50 ml der zu titrierenden Flüssigkeit. Die Indicatorlösung bleibt mindestens 8 Monate unverändert.

Gegenüber D. Pickles und C. C. Washbrook[8], welche die amperometrische *Titration kleiner Zinkmengen mit Dinatriumäthylendiamintetraacetat* vorschlagen, verweist N. Stafford[9] auf die mindestens ebenso genaue, viel einfachere und schnellere Titrationsmethode zu einem visuellen Endpunkt von W. Biedermann und G. Schwarzenbach[10]. Als Indicator wird der Farbstoff Colour Index Nr. 203, im

[1] Schweiz. Apotheker-Ztg. **90**, 797—801 (1952). Fabr.-Abtlg. Blutspendedienst, Schweiz. Rotes Kreuz.

[2] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **77**, 737 (1951); vgl. diese Z. **135**, 314 (1952).

[3] Chem. and Ind. **1954**, 127—128. Univ. Birmingham (England).

[4] Přibil, R., und D. Maričová, Chem. Listy **46**, 542 (1952); vgl. diese Z. **140**, 377 (1953).

[5] Chem. and Ind. **1954**, 435.

[6] Chem. and Ind. **1954**, 127; siehe vorst. Ref.

[7] Vgl. E. M. Diskant, Analyt. Chemistry **24**, 1856 (1952); vgl. diese Z. **141**, 52 (1954).

[8] Analyst (London) **78**, 304 (1953).

[9] Analyst (London) **78**, 733—734 (1953). Imp. Chem. Ind., Ltd., Manchester.

[10] Chimia **2**, 56 (1948).

Handel unter dem Namen Solochrome Black WDFA (I. C. I. Ltd.), verwendet. Der Endpunkt ist schärfer als bei Mg und Ca. Man kann 0,2 mg Zn in einem Volumen von 10—15 ml mit 0,01 m Komplexonlösung in NH_4OH—NH_4Cl-Puffer mit einer Mikrometer(syringe)-Bürette auf $\pm$ 2 μg genau bestimmen. Ca kann nach Pickles und Washbrook durch Zugabe von NaF maskiert werden.

E. G. Brown und T. J. Hayes[1, 2] beschreiben zwei Verfahren zur *Nebeneinanderbestimmung von Zink und Magnesium* mit Komplexon III-Lösung als Maßflüssigkeit. Bei dem ersten Verfahren[1] dient Solochromschwarz (= Eriochromschwarz T) als Indicator. Stellt man den p_H-Wert der Lösung auf p_H 6,8 ein, so wird nur Zink allein erfaßt, während Magnesium darauffolgend bei p_H 10 in der gleichen Lösung titriert wird. — Man neutralisiert die zu untersuchende Lösung (etwa 0,01 m in bezug auf Zink) sorgfältig mit Alkalilauge (deren Menge in einer besonderen Probe bestimmt wird), fügt für je 25 ml 0,01 m Zinklösung 10 ml Pufferlösung (1,218 g Maleinsäure, in 50 ml Wasser gelöst + 20 ml n Natronlauge, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt) zu und titriert nach Zusatz von 3 Tr. Indicatorlösung (1%ige Lösung in einem Gemisch gleicher Volumina Triäthanolamin und Isopropanol) mit 0,01 m Komplexon III-Lösung zum scharfen Farbumschlag von weinrot zu blaugrün. Für die folgende Magnesiumbestimmung bringt man mit dem üblichen Ammoniumchloridpuffer auf p_H 10 und titriert von der roten auf rein blaue Farbe. Die Resultate sind genau. — Bei dem zweiten Verfahren[2] dient ein Gemisch von 1 Tr. 1%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung und 3—4 Tr. 1%iger 3,3′-Dimethylnaphthidinlösung[3] als Indicator zur Zinkbestimmung. Zu Beginn der Titration befindet sich der Indicator in seiner oxydierten (violettrot gefärbten) Form. Entfernt man die Zink-Ionen durch Zusatz der Komplexonlösung (bei p_H 5), so sinkt das Potential und der Indicator entfärbt sich. Die Reaktion verläuft gegen Ende der Titration langsam, so daß man vor jedem neuen Zusatz an Maßflüssigkeit 10—15 sec warten muß. Nach beendeter Zinktitration erfolgt die Magnesiumbestimmung wie oben. Wegen der langsamen Endpunkteinstellung ist das Verfahren weniger zu empfehlen als die erste Arbeitsweise.

Wie E. G. Brown und T. J. Hayes[4] neuerdings feststellen, führt die *Zinkbestimmung* nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren zu unbrauchbaren Werten, wenn *sehr große Magnesiummengen* zugegen sind. Man kommt dagegen zum Ziel, indem man das Zink in das komplexe Cyanid überführt und die Lösung dann über einen Kationenaustauscher filtriert, der den größeren Teil des Magnesiums zurückhält, das komplexe Cyanozinkat aber durchläßt. Im Filtrat zerstört man den Cyanatkomplex durch überschüssigen Formaldehyd und titriert das Zink wie früher angegeben[5]. Etwas Magnesium, das bei rascher Filtration durch den Austauscher hindurchtreten kann, stört dabei nicht. Auch stören Metalle nicht, deren komplexe Cyanide gegen Formaldehyd widerstandsfähig sind, z. B. Cu. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt die Probelösung, die nicht mehr als 4 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ enthält, mit 10 ml 2,5%iger KCN-Lösung, macht gegen Bromthymolblau gerade alkalisch und filtriert die Lösung über eine Kolonne, die mit 20 g der Na-Form von Amberlite IR 120 gefüllt ist, mit einer Geschwindigkeit von 3—5 ml/min. Man wäscht den Kolben einigemale nach und läßt schließlich etwa 100 ml Wasser durch

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 1—5 (1953). British Enka Ltd., Liverpool.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 6—9 (1953).

[3] Vgl. R. Belcher u. Mitarb., J. chem. Soc. **1951**, 544, 1520; Analyst **76**, 378 (1951); vgl. diese Z. **135**, 209 (1952); **136**, 379 (1952); **137**, 276 (1952).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 408—414 (1953).

[5] Vgl. vorst. Referat.

die Kolonne laufen. Filtrat und Waschwässer säuert man gegen Bromthymolblau an, versetzt mit 5 ml n Salzsäure im Überschuß, fügt 10 ml 4%ige Formaldehydlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Dabei ist darauf zu achten, daß die Lösung sauer und klar bleibt. Die gekühlte Lösung neutralisiert man mit n Natronlauge, versetzt mit 20 ml Maleatpuffer (2,436 g Maleinsäure und 40 ml n Natronlauge auf 200 ml verdünnt), 5—6 Tr. 0,5%iger Solochromschwarzlösung in 50 ml Triäthanolamin und 50 ml Isopropanol und titriert mit 0,01 m Komplexon III-Lösung von rotviolett auf blaugrau. H. Kurtenacker.

Für die volumetrische Bestimmung von Zink in metallurgischen Produkten mit Hilfe von Dinatriumäthylendiamintetraacetat geben J. Kinnunen und B. Merikanto[1] vier Arbeitsvorschriften. — 1. *Zur Ermittlung von Zink in Konzentraten* werden 2,5 g Probe in 3 ml Brom und 20 ml Salpetersäure (1:1) gelöst, dann werden noch 3—5 ml Flußsäure, 2 g K_2SO_4 und 35 ml Schwefelsäure (1:1) hinzugegeben. Man raucht ab, nimmt mit etwas Wasser auf, raucht wieder ab, löst den Rückstand in wenig Wasser und bringt die Lösung in einen 250 ml-Meßkolben. Nach dem Ausfällen von Kupfer mit H_2S wird mit Schwefelwasserstoffwasser, welches in 250 ml 35 ml H_2SO_4 (1:1) enthält, zur Marke aufgefüllt. (Bei Gegenwart von Cd wird die Fällung in einer Lösung vorgenommen, die in 100 ml 5 ml konz. H_2SO_4 enthält. Nach der Filtration wird der Rückstand gelöst und noch einmal ebenso gefällt.) Man filtriert durch ein trockenes Filter, pipettiert 50 ml ab, vertreibt den Schwefelwasserstoff und neutralisiert mit n NH_3-Lösung gegen Bromkresolgrün. Nach Zugabe von 3,5 ml n Schwefelsäure und Verdünnen auf 350 ml, später auf 650 ml, fällt man Zink mit H_2S, filtriert und wäscht mit einer 2%igen Lösung von $(NH_4)_2SO_4$, die mit H_2S gesättigt ist. Der Niederschlag wird mit 10 ml heißer Salzsäure (1:1) gelöst, H_2S weggekocht, die Lösung auf 100 ml verdünnt und NH_3-Lösung zugegeben, bis ein Niederschlag entsteht. Dann fügt man 15 ml einer Pufferlösung hinzu, die im Liter 350 ml konz. NH_3 und 54 g NH_4Cl enthält, verdünnt auf 300 ml und titriert mit 0,1 m Komplexon III-Lösung nach Zugabe von 10 Tropfen einer Lösung von Eriochromschwarz T (0,2 g in 50 ml Alkohol). Kurz vor dem Umschlag werden noch weitere 5 Tropfen Indicator zugegeben. — 2. Man löst 250 mg *Messing* in wenig Salzsäure und Perhydrol, gibt konz. NH_3-Lösung zu, bis ein Niederschlag auftritt, und dann noch weitere 10 ml. Hierauf versetzt man mit so viel KCN-Lösung (200 g l), daß Entfärbung eintritt, verdünnt auf 300 ml, gibt rasch 5 ml einer 4%igen Formaldehydlösung und 10—15 Tropfen Eriochromschwarz T hinzu und titriert mit Komplexonlösung. — 3. Von Produkten, die viel Kupfer enthalten, z. B. *Bronzen*, werden 2 g in einem 200 ml-Meßkolben mit 5 ml Salzsäure und etwas Perhydrol gelöst. Man gibt NH_3-Lösung zu, bis ein Niederschlag entsteht, und versetzt dann mit 50 ml der Pufferlösung. Anschließend schüttelt man mit Al-Pulver, bis die blaue Farbe verschwindet, gibt weitere 50 ml Pufferlösung hinzu, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter. Vom Filtrat werden 100 ml abpipettiert, eine eventuelle Blaufärbung wird durch KCN-Lösung zum Verschwinden gebracht. Man verdünnt auf 300 ml, fügt erst 10 Tropfen Eriochromschwarz T und dann 10 ml Formaldehydlösung zu und titriert mit Komplexonlösung. — 4. Wenn das zu untersuchende Zinkkonzentrat nur kleine Mengen Cd, Ca und Mg enthält, kann man an Stelle des längeren, allerdings auch genaueren Verfahrens 1. 1,25 g Probe mit 10 ml Salpetersäure im 250 ml-Meßkolben lösen, mit 10 ml H_2SO_4 abrauchen, den Rückstand in 50 ml H_2O lösen und dann NH_3-Lösung zugeben, bis ein Niederschlag von Eisenhydroxyd ausfällt. Nach dem Hinzufügen von 40 ml der Pufferlösung wird zur Marke aufgefüllt. Man läßt absitzen, pipettiert 100 ml ab, entfärbt mit KCN-Lösung, verdünnt auf 300 ml und verfährt weiter wie bei 3. G. Denk.

[1] Chemist-Analyst 41, 76—79 (1952). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnland).

J. Kinnunen und B. Wennerstrand[1]) trennen das *Zink für die volumetrische Zinkbestimmung mit Komplexon III in Zinkkonzentraten oder Nickelsulfat* durch Ausschütteln des Zinkrhodanidkomplexes mit organischen Lösungsmitteln von den Begleitelementen ab. *Ausführung.* 1. *In Zinkkonzentraten:* 2,5 g der Probe werden durch Brom und konzentrierte Salpetersäure aufgeschlossen, der Rückstand wird mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen. Alle Filtrate und Waschwässer werden auf 250 ml mit Wasser aufgefüllt. 25 ml davon pipettiert man in einen Schütteltrichter und neutralisiert die überschüssige Säure mit konz. Ammoniaklösung, setzt zur Bindung von Eisen, Silber und Kupfer 1—2 g Ammoniumbifluorid und 2—5 ml gesättigte Thioharnstofflösung hinzu, versetzt mit 30 ml Ammoniumrhodanidlösung (500 g Ammoniumrhodanid in 1 Liter Wasser) und extrahiert mit 40 ml Methylisobutylketon. In einem 800 ml fassenden Gefäß vereint man die organische Schicht mit 30 ml Pufferlösung (350 ml konz. Ammoniak + 54 g Ammoniumchloridlösung im Liter), 50—100 ml Aceton und verdünnt mit Wasser auf 400 ml. Zur Titration versetzt man mit 2,5 ml Kaliumcyanidlösung (20 g in 100 ml), 10 Tr. 0,4%iger alkoholischer Eriochromschwarz T-Lösung und titriert mit 0,05 m Komplexon-III-Lösung auf Blau. Dann setzt man kleine Mengen 4%ige Formalinlösung hinzu und titriert wieder bis eine erneute Zugabe von Formalin den Farbumschlag nicht mehr beeinflußt. 2. *In Nickelsulfat:* 5 g des Salzes werden mit 0,5 ml 0,5 m Schwefelsäure angesäuert und mit Wasser zu 50 ml gelöst. Man versetzt mit 1—2 Tr. gesättigter Thioharnstofflösung und 15 ml Ammoniumrhodanidlösung, dann entfärbt man den Eisenrhodanidkomplex mit festem Ammoniumbifluorid und extrahiert mit 50 ml Amylalkohol-Äthermischung (1:5). Der Extrakt wird mit Wasser auf 300 ml verdünnt, mit 15 ml Pufferlösung und 1—2 ml Kaliumcyanidlösung versetzt und wie beschrieben mit 0,002 m Komplexonlösung gegen Eriochromschwarz T titriert, am Schluß unter Zusatz von Formalin. Man erhält bei einem Zeitaufwand von 20 min sehr gute Resultate. Cadmium stört die Bestimmung, ist aber meistens nur in geringen Mengen, die vernachlässigt werden können, vorhanden. Bei Gegenwart von viel Calcium oder Blei muß zur Entfärbung der Eisenrhodanidkomplexes Natriumpyrophosphat oder Weinsäure verwendet werden. Barbara Grüttner.

R. Přibil, J. Číhalík, J. Doležal, V. Simon und J. Zýka[2] berichten über Anwendungen der komplexometrischen Titrationen zu *Metallbestimmungen in der pharmazeutischen Analyse.* Behandelt werden die Bestimmungen von Hg, Zn, Ca, Mg und Al mit Komplexon III unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator. — 1. *Quecksilber.* Man versetzt die 0,05—0,1 g Hg entsprechende Einwaage der Probe mit überschüssiger 0,1 m Komplexonlösung (5 ml 0,1 m Lösung für 50 mg Hg genügen), fügt 1—3 mg des Indicators hinzu, bringt mit 2—3 ml 1 n NH_4Cl — 1 n NH_4OH-(1:5)-Pufferlösung auf etwa p_H 10 und titriert mit 0,1 m Zink- oder Magnesiumsalzlösung von blau auf weinrot. — Das Verfahren ist nach Abscheidung der organischen Zusätze für Quecksilberbestimmungen in Tabletten, Salben und Injektionsflüssigkeiten sowie zur Wertbestimmung von HgO anwendbar. Diesbezügliche Einzelheiten sind im Original ausführlich beschrieben. — 2. *Zink.* Man spült die zu untersuchende Probe, die etwa 10 mg Zink enthalten soll, mit redestilliertem Wasser in einen Kolben, löst, bringt mit der genügenden Menge der Pufferlösung auf etwa p_H 10 und titriert mit 0,1 m Komplexonlösung und Eriochromschwarz T als Indicator von weinrot nach blau. — Zinkhaltige Salben, Puder, Augentropfen und ähnliches können so untersucht werden. — 3. *Calcium* bestimmt man in löslichen Salzen nach demselben Prinzip wie Zink. Schwerlösliche

[1] Chemist-Analyst 42, 80—83 (1953). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnland).
[2] Pharmazie 8, 561—572 (1953). Univ. Prag.

Verbindungen wie $CaSO_4$ löst man bei p_H 10 in überschüssiger 0,1 m Komplexonlösung und titriert mit Zink- oder Magnesiumsulfatlösung zurück. Andere unlösliche Verbindungen können mit Salzsäure löslich gemacht werden. — 10—20 mg Ca kann man so in einem Volumen von 50—100 ml in pharmazeutischen und anderen Calciumverbindungen bestimmen. — 4. *Magnesium.* Je nach Löslichkeit verfährt man wie folgt: a) Durch Lösen in redest. Wasser, Zugabe von 5—8 ml Pufferlösung (p_H 10) und Titrieren mit 0,1 m Komplexonlösung gegen Eriochromschwarz T; b) Verbindungen wie $Mg(OH)_2$ löst man wie bei Calcium angegeben bei p_H 10 in überschüssiger Komplexonlösung und titriert zurück; c) unlösliche Verbindungen wie MgO oder $MgCO_3$ löst man in einigen Tropfen konz. Salzsäure, versetzt nach Verdünnen mit der nötigen Menge Pufferlösung und titriert wie oben beschrieben. Man kann Magnesium so in Pudern oder Salben bestimmen. — 5. Mit *Aluminium* bildet Eriochromschwarz T in der alkalischen Lösung einen weniger beständigen und anders zusammengesetzten Komplex als die besprochenen Metalle. Bei der Bestimmung stört das ausfallende Aluminiumhydroxyd. Man versetzt mit Komplexon III-Lösung (etwa 2 ml im Überschuß), fügt Ammoniak bis zur Gelbfärbung von Methylorange hinzu und titriert in Gegenwart von 2—3 ml Pufferlösung mit 0,1 m Zinksulfatlösung gegen Eriochromschwarz T. Schnelles Arbeiten verhindert dabei das Ausfallen von $Al(OH)_3$ und das Verdrängen des Aluminiums aus seinem weniger beständigen Komplex. Man kann so 70—120 mg Al in Tabletten und Pulvern bestimmen. Organische Wirkstoffe und die Tablettenmasse stören dabei nicht. — 6. *Wismut* bestimmt man im Prinzip ähnlich[1]. Auf Methoden der Phosphorbestimmung in der Literatur wird hingewiesen[2].

H. Kurtenacker.

Die komplexometrische Indium-Mikrobestimmung mit Eriochromschwarz T als Indicator beschreiben H. Flaschka und A. M. Amin[3]. Man versetzt die neutrale Indiumsalzlösung in einem 15 ml Zentrifugenglas, das vorher mit 2%iger ammoniakalischer Komplexonlösung zur Entfernung der Ca- oder Mg-Ionen von der Glasoberfläche ausgekocht wurde, mit 2 ml 5%iger Kaliumnatriumtartratlösung, gibt 2 ml Pufferlösung (13,4 g NH_4Cl + 88 ml konz. Ammoniak mit Wasser auf 250 ml bringen) dazu, bringt die Lösung durch Eintauchen in ein siedendes Wasserbad bis fast zum Sieden, fügt zur Maskierung von Schwermetallspuren 1—2 Tropfen 5%ige Kaliumcyanidlösung zu, versetzt die heiße Lösung mit Indicatorpulver (Eriochromschwarz T und Kochsalz im Verhältnis 1:400 gut verrieben) bis zur sichtbaren Rotfärbung und titriert nun mit 0,001 m Komplexonlösung auf beim kurzen Kochen bleibende Blaufärbung. Die Genauigkeit bei Verwendung einer 10 ml-Bürette mit 1/50-Teilung beträgt $\pm 1\%$. Die Bestimmung ist bei genügendem KCN-Zusatz bei Anwesenheit von Hg^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++} und Cu^{++} möglich.

K. Brodersen.

F. Boulanger[4] untersucht die *Komplexverbindungen der seltenen Erden mit Trilon A (= Nitrilotriessigsäure) und Trilon B (= Äthylendiamintetraessigsäure).* Die Komplexe sind in neutralem oder alkalischem Milieu beständig, im sauren dagegen werden sie zersetzt. Durch präparative Untersuchungen findet Verf., daß die Verbindungen beim Praseodym die Formeln $[Pr(TA)_2]^{3-}$ und $[Pr(TB)]^-$ haben. — Auf Grund der Unterschiede in der Beständigkeit können die Komplexe zur *Trennung der seltenen Erden dienen.* Säuert man z. B. eine Lösung dieser Elemente, die

[1] Landgren, O.: Svensk farmac. Tidskr. **56**, 241 (1952).

[2] Lorenzi, F. de, und R. Aldrovardi: Farm. Sci. é Tec. (Pavia) **7**, 309 (1952).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 410—413. Univ. Graz und Pregl-Lab., Graz (Österreich).

[4] Chim. analytique **35**, 253—254 (1953). Lab. d'Enseignement Chim., Paris.

Trilon A und ein primäres Oxalat enthält, vorsichtig an, so fällt bei p_H 6 das Lanthan als Oxalat aus und anschließend Neodym und Praseodym. Bei p_H 5 wird Samarium, bei 4,5 Gadolinium und bei 4 Erbium ausgeschieden, während unter p_H 4 schließlich die Yttererden gefällt werden. Eine ähnliche stufenweise Abscheidung kann man erhalten, wenn man statt mit Säure mit Kupfersalzlösung versetzt.

G. Denk.

Nach H. Flaschka[1] läßt sich *Thallium* außer in der einwertigen auch in der dreiwertigen Form komplexometrisch bestimmen. Das Thallium(III)-Ion verdrängt wegen seiner höheren Neigung zur Komplexbildung Magnesium aus seiner Komplexonverbindung. Die freiwerdende Menge Magnesium kann mit Eriochromschwarz T als Indicator titriert werden und gibt ein genaues Maß für Thallium. — *Verfahren.* Um Thallium in die dreiwertige Form überzuführen, wird es aus seiner Lösung, nötigenfalls unter Zusatz von Komplexon und Silbersalz, das als Spurenfänger für kleinste Thalliummengen dient, als Jodid ausgefällt und nach dem Abschleudern und Waschen mit konz. Salpetersäure oxydiert. Die nach dem Eindampfen bis fast zur Trockne nur mehr schwach saure Probelösung versetzt man mit überschüssigem Magnesiumkomplexonat. Mit verdünnter Ammoniaklösung neutralisiert man gegen Methylrot und verfährt weiter nach H. Flaschka[2]. 1 ml 0,01 m Komplexonlösung entspricht 2,0439 mg Tl. H. Zellner.

E. Bovalini und A. Casini[3] prüfen in Fortsetzung früherer Untersuchungen[4] die *Anwendbarkeit von Dithizon als Indicator bei der komplexometrischen Bestimmung von Blei und Cadmium.* — *Bestimmung von Blei.* Man versetzt die Bleinitratlösung mit dem gleichen Volumen Natriumcitratpuffer (p_H 5,3), fügt nach Zusatz einer kleinen Menge Dithizonlösung (0,003 g in 100 ml CCl_4)[2] einen Überschuß an 0,025 m Komplexon III-Lösung (9,3025 g l) zu und titriert mit Bleisalzlösung von bekanntem Gehalt zurück. Die experimentelle Abweichung ist null; vom stöchiometrischen Äquivalenzpunkt weichen die Resultate konstant um 4% ab. Die direkte Titration mit Komplexonlösung ist weniger genau. Die Abweichung von der stöchiometrischen Äquivalenz wurde in diesem Falle zu 3,5%, die experimentelle Abweichung zu 0,5% gefunden. — *Die Bestimmung von Cadmium* kann mit brauchbaren Ergebnissen unter den gleichen Bedingungen durchgeführt werden wie die Bleibestimmung. Die direkte und die indirekte Titration ergaben als experimentelle Abweichung 0,5% als stöchiometrische 1—1,5%. Die Titration des Cadmiums mit 0,00625 m $K_4Fe(CN)_6$-*Lösung* bei p_H 3,7 unter Verwendung von Dithizon als Indicator ist weniger gut geeignet. Bei der indirekten Titration beträgt die Reproduzierbarkeit etwa 1%, bei der direkten Titration 3%. Die Abweichungen von der stöchiometrischen Äquivalenz betragen 21 bzw. 10%. H. Freytag.

J. J. Fritz und J. J. Ford[5] bestimmen *Thorium*[6] durch Titration bei p_H 2,3 bis 3,4, wobei ein Komplex entsteht mit dem Molverhältnis Th:Versene 1:1. Bei Verwendung von Alizarinrot S als Indicator stören nur die Kationen: Titanyl, Zirkonyl, Ce^{III}, Vanadyl, Fe^{III}, Ni, Cu^{II}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Pb und Bi und die Anionen Phosphat, Fluorid, Oxalat, Sulfat, Mandelat und größere Mengen Acetat. Durch

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 42—45 (1953). Lack- u. Farbenw. A. Zankl Söhne, Graz-Gösting.

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 38 (1952); vgl. diese Z. **137**, 453 (1952/53).

[3] Ann. Chimica **43**, 287—292 (1953). Univ. Siena (Italien).

[4] Ann. Chimica **42**, 610 (1952); vgl. diese Z. **140**, 64 (1953).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 1640—1642 (1953). Inst. f. Atomic Res., State College, Ames, Iowa (USA).

[6] Vgl. auch diese Z. **142**, 457 (1954).

Ausschütteln mit Mesityloxyd können PO_4^{3-} und F sowie sämtliche Kationen mit Ausnahme von Zr, U und V entfernt werden. — *Ausführung.* 25 ml der Lösung mit 6–50 mg Th oder 100 ml mit 120—240 mg Th werden mit 4 bzw. 6 Tropfen einer Lösung von Alizarinrot S (0,05 g in 100 ml H_2O) versetzt und so viel verd. Ammoniaklösung hinzugegeben, bis der Indicator eben noch blaß rosa ist (p_H etwa 2,5). Dann wird mit 0,025 m Versenelösung titriert, bis die Farbe des Indicators eben zu verblassen beginnt. Man stellt nun mit Hilfe eines p_H-Meters den p_H-Wert auf 3,0 ein und titriert weiter bis zum Endpunkt, der dann erreicht ist, wenn die letzte Spur von Rosafärbung verschwunden ist und die Lösung rein gelb erscheint. Um störende Metalle zu entfernen, gibt man nach H. Levine und F. S. Grimaldi[1] zur wäßrigen Thoriumsalzlösung so viel Salpetersäure, daß die Lösung daran 1,2 m ist, dann auf je 10 ml 19 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ als Aussalzreagens und extrahiert mit Mesityloxyd, in welchem dann ohne weiteres das Thorium titriert werden kann. G. Denk.

Für die komplexometrische Mikrobestimmung von Thorium und Aluminium unter Verwendung von Alizarin S als Indicator geben H. Flaschka, K. ter Haar und J. Bazen[2] folgende Vorschriften[3]. Man bringt die Lösung *zur Thoriumbestimmung* auf p_H 3—5, erhitzt zum Sieden nach Zugabe eines Überschusses eingestellter 0,01 m Komplexonlösung, titriert nun mit eingestellter 0,01 m Thoriumnitratlösung auf rot und dann mit Komplexonlösung auf gelb zurück. Der Fehler dieser Bestimmung beträgt höchstens 0,3%.

Zur Aluminiumbestimmung wird die neutrale oder ganz schwach saure Lösung mit einem Überschuß 0,01 m Komplexonlösung versetzt, mit Kaliumbiphthalat oder Essigsäure-Natriumacetat gepuffert, auf 25—30 ml verdünnt, zum Sieden erhitzt und nach der Zugabe von 5—8 Tropfen 0,1%iger wäßriger Alizarin S-Lösung als Indicator mit 0,01 m Thoriumnitratlösung auf eben rot titriert. Anschließend titriert man mit 0,01 m Komplexonlösung auf rein gelb zurück. Die Genauigkeit beträgt ± 1%. Bei Aluminiummengen über 1 mg findet man bis zu 2% zu niedrige Werte.

Zur schnellen maßanalytischen Sulfatbestimmung läßt sich nach J. R. Gwilt[4] die Methode von R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West[5] mit der Methode von J. R. Munger, R. W. Nippler und R. S. Ingols[6] kombiniert verwenden. Man löst die Bariumsulfatfällung, welche nicht vor der Filtration über Nacht stehen muß, wenn man die Bedingungen der Methode der Letztgenannten anwendet, in einem Überschuß eingestellter, ammoniakalischer Komplexonlösung und titriert zurück. 20–50 mg Natriumsulfat sind so auf 0,1 mg genau bestimmbar. Die Anwendung der Methode zur Analyse organischer Substanzen wurde von Gwilt[7] diskutiert. K. Brodersen.

Bei der volumetrischen Bestimmung von Sulfat in Wasser mittels Bariumchloridlösung und *komplexometrischer Rücktitration des Bariumüberschusses* erschweren Metallkationen, besonders große Mengen an Alkalimetallkationen, die Erkennung des Titrationsendes. W. G. Hunt jr.[8] empfiehlt, die Metallkationen mit Hilfe des

[1] Atomic Energy Commission, AECD-3186 (Februar 1950).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 345—348. Lab. Allg. Chem. GmbH. Graz und Philips Glühlampenfabr. Eindhoven, Holland.

[3] Siehe auch ter Haar, K., u. J. Bazen, vgl. diese Z. **142**, 456 (1954).

[4] Chem. and Ind. **1954**, 309. Chas. H. Phillips Chemic. Co. Ltd., London, W. 3.

[5] Chem. and Ind. **1954**, 127; vgl. diese Z. **143**, 210 (1954).

[6] Analyt. Chemistry **22**, 1455 (1950); vgl. diese Z. **134**, 392 (1951/52).

[7] Dissertation, London 1953.

[8] J. Amer. Water Works Assoc. **45**, 535—538 (1953). Metropol. Water Dist. of South. California, La Verne, Calif. (USA).

Austauschers Amberlite IR-112 in der H-Form zu entfernen. *Vorschrift.* Das zu untersuchende Wasser wird durch eine Säule mit dem Austauscher in bekannter Weise filtriert. Wenn sehr viele Proben herzustellen sind, empfiehlt sich mehr das „batch"-Verfahren, bei dem die Probe mit einer experimentell festzulegenden Menge Austauscher (+ 25% Überschuß) geschüttelt oder gerührt wird. Das Wasser muß nach der Behandlung völlig frei von Ca und Mg sein, was bei einer einzigen Behandlung mit der passenden Menge Austauscher nicht möglich ist. Ein aliquoter Anteil von 50 ml der gerade behandelten Probe wird zum Sieden erhitzt. Es wird eine solche Menge gegen Komplexon eingestellte 0,02 n Bariumchloridlösung zugefügt, daß die Barium-Ionenkonzentration etwa doppelt so groß ist, wie zur Fällung des Sulfates erforderlich ist. Nach dem Abkühlen wird mit Komplexonlösung bis zum ungefähren Endpunkt titriert, dann eine bekannte Menge gegen Komplexon eingestellte 0,02 n Magnesiumchloridlösung zugefügt und nun scharf zu Ende titriert. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung $\frac{B + M - T}{S} \times 48$ *ppm.* SO_4, in der B die Anzahl Millival Ba, M die Anzahl Millival Mg, T die Anzahl Millival Komplexon und S das Volumen der Probe in Bruchteilen eines Liters bedeuten. Die Übereinstimmung des Verfahrens mit dem gravimetrischen ist gut.

R. Klement.

H. Flaschka[1] beschreibt die direkte Titration von *Mangan(II)-Verbindungen mit Komplexon III-Lösung. — Ausführung.* 1. In reinen Manganlösungen: Zu der neutralen oder schwach sauren Analysenlösung gibt man genügend festes Seignettesalz, um die Ausfällung von Manganhydroxyd beim Zusatz von je 5 ml Pufferlösung (88 ml konz. Ammoniak und 13,5 g Ammoniumchlorid in 250 ml Wasser) zu je 50 ml Analysenlösung zu verhindern. Um die Oxydation des Mangans zu unterbinden, gibt man etwa 0,1 g Ascorbinsäure hinzu und titriert bei 80° C mit 0,1 m Komplexon III-Lösung unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator auf den Farbumschlag von rot nach rein blau. 2. In Gegenwart von Co, Zn, Cd, Ni, Cu oder Hg setzt man vor Zugabe der Ascorbinsäure einen größeren Überschuß von Kaliumcyanid hinzu und titriert das Mangan wie unter 1. beschrieben. 3. Zink und Cadmium können anschließend auch titriert werden. Man setzt nach Beendigung der Mangantitration einige ml 20%ige Formalinlösung hinzu, wodurch nur die Komplexe von Zink und Cadmium zerstört werden. Man kann nun erneut mit Komplexon III-Lösung auf rein blau titrieren und erhält so den Gehalt an Zink und Cadmium. 1 ml Komplexonlösung entspricht 5,493 mg Mn, 6,538 mg Zn und 11,241 mg Cd. Magnesium und Calcium werden mittitriert. Bei Anwesenheit von Nickel und Kobalt muß in verdünnteren Lösungen titriert werden, weil sonst die gelbliche Farbe der Cyankomplexe den Farbumschlag des Indicators zu sehr beeinflußt. Eisen darf nur in Mengen von wenigen mg vorhanden sein. Es muß vermieden werden (durch Zusatz von festem Ammoniumchlorid), daß der p_H-Wert der Lösung durch die Kaliumcyanidzugabe über 10 steigt, da sonst Eriochromschwarz T als Säure-Basenindicator nach rot umschlägt. Die Bestimmung von 8—54 mg Mn ergibt gute Werte.

Barbara Grüttner.

Wie H. Flaschka und A. M. Amin[2] berichten, lassen sich auch *µg-Mengen Mangan komplexometrisch mit Eriochromschwarz T als Indicator bestimmen.* Man versetzt die neutrale Manganlösung mit einigen Tropfen 5%iger Seignettesalzlösung und 2—3 ml Puffer[3] für je 50 ml Analysenlösung sowie einigen Tropfen

[1] Chemist-Analyst **42**, 56—58 (1953). Univ. Graz.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 414—420. Pregl-Lab. und Univ., Graz (Österreich).

[3] Vgl. diese Z. **143**, 214 (1954).

5%iger Kaliumcyanidlösung und titriert bei 70—80° C nach Zusatz von 20—30 mg Ascorbinsäure sofort mit 0,001 m Komplexonlösung und Eriochromschwarz T-Indicator auf Blaufärbung. Sind neben dem Mangan noch Hg, Cu, Cd, Zn, Co und Ni vorhanden, maskiert man diese durch Zusatz von genügend Kaliumcyanidlösung und verfährt wie oben. Nach beendeter Mangantitration kann man *Zink und Cadmium* in der austitrierten Lösung bestimmen, indem man tropfenweise 10%ige Formaldehydlösung zur erkalteten Lösung unter Rühren zugibt, bis der Indicator wieder nach Rot umschlägt. Nun titriert man mit Komplexonlösung bis auf erneute Formalinzugabe keine sofortige Rötung der Lösung mehr erfolgt. Der p_H-Wert der Lösung soll im Bereich 8—10 liegen und ist notfalls darauf einzustellen. Aluminium, Blei und die Erdalkalien stören und müssen vor der Mn-Bestimmung entfernt werden. Die Genauigkeit beträgt ± 1% und besser. K. Brodersen.

H. Flaschka[1] berichtet über die Bestimmung von *Nickel und Zink* nebeneinander[2]. Da das Komplexonreagens nicht spezifisch ist, behindern sich die beiden Metalle gegenseitig. Der Verf. scheidet daher Nickel erst durch Fällen mit Dimethylglyoxim, Zink durch Fällen als $ZnHg(SCN)_4$ ab. Der Niederschlag von Nickeldimethylglyoxim wird dann in heißer verd. Salzsäure gelöst und eine gemessene überschüssige Menge von 0,1 m Komplexonlösung zugegeben. Man neutralisiert mit Ammoniak gegen Methylrot und versetzt für je 50—80 ml Lösung mit 5—10 ml einer Pufferlösung, die erhalten wird durch Lösen und Verdünnen von 13,4 g NH_4Cl und 88 ml Ammoniak (D 0,91) auf 250 ml. Nach Zugabe von Indicatorpulver (1 Teil Eriochromschwarz T mit 400 Teilen NaCl vermischt) wird mit 0,1 m Zinksulfatlösung bis zum Umschlag von blau nach rot zurücktitriert. — Bei Mikrobestimmungen kann zur sauren Lösung des Nickeldimethylglyoxims das Kalium-Magnesiumkomplexonat (MgK_2Y) gegeben und das freigesetzte Mg dann nach Pufferung mit 0,1 n Komplexonlösung gegen Eriochromschwarz T titriert werden. — $ZnHg(SCN)_4$ wird in Salzsäure unter Zusatz von KJ gelöst, wodurch Hg komplex gebunden wird. Man neutralisiert mit Ammoniak, gibt für je 50 ml Lösung 5 ml Pufferlösung hinzu und titriert mit Komplexonlösung, bis Eriochromschwarz T nach blau umschlägt. — Wenn noch Spuren von Cu, Ni, Co, Fe oder anderen Schwermetallen vorliegen, empfiehlt es sich, den Niederschlag von $ZnHg(SCN)_4$ in 10%iger KCN-Lösung zu lösen, auf 50—100 ml zu verdünnen, dann 5 ml einer 40%igen Formalinlösung oder besser 20%igen Chloralhydratlösung zuzugeben und nach kurzem Stehen mit Komplexonlösung gegen Eriochromschwarz T zu titrieren. — Man kann aber auch $ZnHg(SCN)_4$ mit Wasser aufnehmen, Überschuß an Komplexon- und Pufferlösung hinzufügen, schütteln, bis eine klare Lösung vorliegt und dann nach Zugabe von Indicatorpulver mit 0,1 m $ZnSO_4$-Lösung zurücktitrieren, wobei Zn und Hg erfaßt werden. — 1 ml 0,1 m Komplexonlösung entspricht 5,869 mg Ni bzw. 6,538 mg Zn, bei der letzten Variante jedoch nur 3,269 mg Zn.

G. Denk.

H. Flaschka[3] beschreibt ein Verfahren zur *Mikrotitration von Palladium*, das auf dem gleichen Prinzip beruht wie die früher vorgeschlagene Bestimmungsmethode von Silber- und Halogen-Ionen[4], nämlich auf der Umsetzung mit Tetracyanonickelat-Ion und komplexometrischer Titration des frei gewordenen Nickel-Ions. Für die Palladiumbestimmung gilt die Gleichung: $[Ni(CN)_4]^{2-} + Pd^{2+} = [Pd(CN)_4]^{2-} + Ni^{2+}$. 1 g-Atom Ni entspricht also 1 g-Atom Pd. Die Reaktion

[1] Chemist-Analyst **42**, 84—86 (1953). Univ. Graz.

[2] Vgl. auch diese Z. **143**, 213 (1954).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 226—228. Univ. Graz.

[4] Flaschka, H., u. F. Huditz, diese Z. **137**, 104 (1952/53); Flaschka, H., Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 21 (1953); vgl. diese Z. **143**, 203 (1954).

verläuft in ammoniakalischer Lösung langsam, in schwach saurer Lösung dagegen augenblicklich. — *Ausführung.* Zur schwach sauren Probe (mit etwa 0,3—3 mg Pd) wird eine frisch bereitete, möglichst konzentrierte Lösung von Kaliumnickeltetracyanid (Herstellung siehe [2]) in Wasser gegeben. Der Nickelgehalt muß dem Palladiumgehalt mindestens äquivalent sein; ein Überschuß ist unschädlich. Man vermischt die beiden Lösungen schnell durch starkes Rühren und macht dann sofort (!) mit verd. Ammoniak alkalisch. Anschließend wird die Lösung so stark verdünnt, daß sie an Palladium etwa 0,001 m ist und unter Zugabe von wenig Murexidindicator mit 0,01 m Komplexonlösung (3,722 g Komplexon III gelöst in 1 l Wofatitwasser) bis zum Umschlag von Gelb nach Violett titriert. Der Endpunkt ist auf ± 0,01 ml mit 0,01 m Komplexonlösung bei Verwendung einer Bürette mit 0,02 ml-Teilung feststellbar. Das entspricht etwa einem Fehler von ± 20 μg Pd. Silber und andere Metalle, die den Nickelcyanidkomplex umsetzen, dürfen nicht anwesend sein. H. Pohl.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur. Wilhelm Geilmann unter Mitwirkung von Waltraud Geilmann: *Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe.* Zweite erweiterte Auflage. 120 Seiten mit 393 Abbildungen auf 50 Tafeln. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1954. Preis Ganzl. DM 20,80.

Die Neuauflage der „Bilder zur qualitativen Mikroanalyse" ist dankbar zu begrüßen, zumal die Zahl der Mikrophotographien gegenüber der 1. Auflage[1] sehr vermehrt wurde und die Aufnahmen selbst sowie ihre Wiedergabe ganz ausgezeichnet sind. Die Reaktionen sind jetzt nach den Gruppen der chemischen Analyse angeordnet. Kationen und Anionen sind gesondert behandelt. Neben den eigentlichen Nachweisreaktionen sind auch solche berücksichtigt, die in Mischungen auftreten können, ohne selbst für den Nachweis zu dienen. Eine sehr erfreuliche Neuerung sind die jeder Reaktion in Stichworten beigegebenen Vorschriften für die Herstellung der Reagenzien und die Ausführung der Reaktionen sowie die Angaben über die Nachweisgrenzen und die Störungen. Der Bilderatlas ist allen, die mit der Mikroanalyse zu tun haben, warm zu empfehlen. Er wird ihnen die Durchführung der Reaktionen und die Beurteilung der Ergebnisse sehr erleichtern.

S. W. Souci, unter Mitwirkung von H. Thies und F. Fischler: *Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie. Zweiter Teil. Ausführung qualitativer Analysen.* Sechste, ergänzte und verbesserte Auflage. XII, 132 Seiten. Verlag von J. F. Bergmann, München 1954. Preis DM 6,60.

Die 6. Auflage der „Ausführung qualitativer Analysen" ist gegenüber den früheren Ausgaben[2] an manchen Stellen verbessert und ergänzt worden, der wesentliche Inhalt konnte aber unverändert bleiben. Die „Anleitung" hat sich nun schon seit mehr als 20 Jahren im praktischen Unterricht bewährt; sie wird ihre Aufgabe auch weiterhin bestens erfüllen.

G. Charlot: *Qualitative Inorganic Analysis. A New Physico-Chemical Approach.* Authorized Translation by R. C. Murray. XI, 354 Seiten mit 93 Abbildungen. Methuen & Co., Ltd., London, John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Preis 42 s.

Die Übersetzung des sehr interessanten Werkes von G. Charlot „Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative", das an dieser Stelle bereits besprochen wurde[3], wird allen Deutschen willkommen sein, die der französischen Sprache nicht mächtig sind. Der Übersetzung ist ein Geleitwort von C. L. Wilson vorangestellt.

[1] Vgl. diese Z. **98**, 51 (1934).
[2] Vgl. diese Z. **130**, 245 (1949/50) und frühere Besprechungen.
[3] Vgl. diese Z. **131**, 434 (1950).

Gegenüber der 3. französischen Auflage sind an einigen Stellen kleine Ergänzungen angebracht, außerdem enthält die Übersetzung ein ausführliches Sachverzeichnis.
A. Kurtenacker.

Eine Übersicht über die Methoden für den Nachweis und die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds gibt C. Duval[1] an Hand von 95 Literaturzitaten. Für die qualitative Analyse werden Tüpfel- und Mikrokristallreaktionen sowie Infrarot- und Ultraviolettabsorptionspektroskopie und die Prüfung der Ramanspektren empfohlen; besonders geeignet ist die Fluorescenzanalyse mit Hilfe von Luminol. Bei der quantitativen Bestimmung sind die Titration mit Permanganat, die jodometrische und cerimetrische Titration beschrieben, daneben werden auch einige andere Methoden berücksichtigt; außerdem wird über colorimetrische, polarographische, gasometrische, potentiometrische Bestimmungsmethoden berichtet. Barbara Grüttner.

Die direkte Bestimmung der Deuteriumoxydkonzentration in Wasserproben mit dem Massenspektrometer wird von H. W. Washburn, C. E. Berry und L. G. Hall[2] empfohlen. Die Schwierigkeiten liegen in dem „Gedächtniseffekt" des Massenspektrometers und in der unterschiedlichen und wechselnden Intensität des Peaks m/e = 19, die in der Hauptsache auf die Bildung des H_3O-Ions zurückgeführt wird, aber infolge des komplexen Wasserspektrums (11 Peaks!) zur Messung herangezogen werden muß. Die Bildung der H_3O-Ionen wird durch eine bis auf 27 eV erhöhte Ziehspannung, ein starkes Magnetfeld an der Ionenquelle und erniedrigten Probendampfdruck hintangehalten, so daß durch diesen Effekt nur ein Fehler von 0,0005 Atom% $D/(H + D)$ bewirkt werden kann. Für genaue Messungen muß eine Standardprobe zum Vergleich herangezogen werden. Die Deuteriumkonzentration in der unbekannten Probe berechnet sich dann nach dem Ausdruck:

$$\left(\frac{D}{H+D}\right)_x - \left(\frac{D}{H+D}\right)_{Standard} + C\left[\left(\frac{19}{18}\right)_x - \left(\frac{19}{18}\right)_{Standard}\right]$$

wobei die Konstante C die Steigung der Kurve der Funktion $D/(H + D)$ gegen das Verhältnis der Massen 19/18 ist und in diesem Falle bei geringen Konzentrationen den Wert 0,5 hat. Der „Gedächtniseffekt" wird durch Verlegung der Drosselstelle des Gaseinlasses dicht an die Ionenquelle, starkes Abpumpen zwischen Spektrometer und Ionenquelle mit zusätzlichen Pumpen und mehrmaliges Spülen mit der neuen Substanz vor jeder Analyse bekämpft.

Die 60°-Spektrometer sind für diese Art Analysen weniger geeignet. Die Verfasser empfehlen ein kleines 158°-Massenspektrometer mit Permanentmagnet (Gewicht des Magneten etwa 30 kg, Luftspalt 15,7 mm, Ablenkradius 62,5 mm). Der Luftspalt erweitert sich an Ionenquellen- und Auffängerteil. Ionenquelle und Auffänger sind in diesen Erweiterungen montiert. Die Feldstärke beträgt an diesen Stellen noch $^1/_3$ des Wertes, der im engen Teil des Luftspaltes vorhanden ist.

Die durchschnittliche Genauigkeit, die mit diesem Gerät erzielbar ist, beträgt $\pm$ 0,002 Atom% bei fast reinen Deuteriumoxydproben und $\pm$ 0,0006 Atom% bei Gehalten von 0,015 Atom%. J. Rasch.

Die Trennung und den Nachweis der Alkalimetalle auf dem Papierchromatogramm bewerkstelligt A. E. Steel[3] mit Hilfe des gelben Niederschlages, den ihre Lösungen mit Natriumhexanitrocobaltat ergeben. Das in üblicher Weise hergestellte und getrocknete Chromatogramm wird mit einer frisch bereiteten 10%igen

[1] Chim. analytique **35**, 265—273 (1953). École Nationale Supérieure de Chimie de Paris II.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 130—134 (1953). Consolid. Engeneering Corp., Pasadena, Calif. (USA).

[3] Nature (London) **173**, 315—316 (1954). Royal Bath Hospital, Harrogate, Yorks. (England).

Lösung von $Na_3[Co(NO_2)_6]$ in 5%iger Essigsäure besprüht und dann 2–3 min in fließendem kalten Wasser ausgewaschen, um den Überschuß an Reagens zu entfernen. Mit der Reaktion, die spezifisch für die Alkalien ist, können noch 5 µg dieser Metalle nachgewiesen werden. Besprüht man das Papier nach dem Trocknen mit einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von α-Nitroso-β-naphthol und macht mit Natronlauge alkalisch, so bilden sich braune Flecken auf fahlgrünem Hintergrund, wodurch eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit, besonders bei NH_4^+-Ionen, erreicht wird. — Ähnlich wie $Na_3[Co(NO_2)_6]$ können auch Natriumalizarinsulfonat und Chinalizarin verwendet werden. Für eine Anzahl Lösungsmittel werden die R_f-Werte angegeben, erhalten mit Whatman-Filter Nr. 4 bei 19° ± 1° C. Nur die Verwendung von Phenol mit 20%iger wäßriger Salzsäure ermöglicht eine Trennung der 4 Ionen. Die Flecken werden mit dem Reagens von B. Kramer und F. Tisdall[1] sichtbar gemacht. Man kann entweder die Lösung der Alkalimetalle direkt verwenden oder die Metalle erst anreichern, dadurch daß man sie mit $Na_3[Co(NO_2)_6]$ fällt, den Niederschlag in Salzsäure löst, zur Trockne eindampft und wieder mit Wasser löst. Co stört bei der papierchromatographischen Trennung nicht. G. Denk.

Die quantitative Bestimmung von Lithium kann nach V. E. Pljuščev und J. V. Šachno[2] in Form des Sulfates erfolgen. Die Methode beruht auf der Extraktion von Lithiumchlorid aus Chloridgemischen mit n-Propylalkohol, welcher mit trockenem gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt ist. Man behandelt 0,8 g des trockenen Chloridniederschlags der Alkalimetalle mit 15 ml mit trockenem HCl gesättigtem n-Propylalkohol, unter Verreiben der Kristalle während der Dauer von 3—5 min. Nach einiger Zeit wird die Lösung in eine Platin- oder Quarzschale filtriert. Bei Lithiummengen von mehr als 0,15 g wird die Extraktion wiederholt. Nach der zweiten Extraktion wird das Filter mit 5 ml Lösungsmittel behandelt und dieses zur Hauptlösung zugegeben. Die vereinten Lösungen werden eingeengt und im Platin- oder Quarztiegel verdampft. Die Schale wird mit Wasser gespült und die Waschflüssigkeit verdampft. Lithiumchlorid wird in Sulfat übergeführt, dieses im Muffelofen bei 650—700° C geglüht und gewogen, danach noch 10—15 min bis zum konstanten Gewicht geglüht. Es können 40 mg bis 0,3 g Lithium als Sulfat bestimmt werden. A. Trofimow.

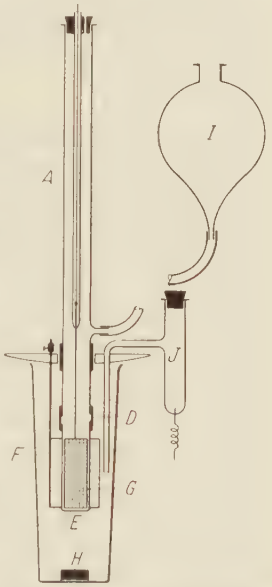


Abb. 1. Apparatur zur Elektrolyse mit isolierter Anode nach Foster. *A* Glasrohr (30 cm lang, 26 mm ∅). *D* Gummiverbindung. *E* Alundumbecher mittlerer Porosität. *F* Platinnetzkathode 35 × 50 mm. *G* Platinnetzanode 15 × 50 mm. *H* Magnetischer Rührer. *J* gesätt. Kalomelelektrode.

Bei der elektrolytischen Kupferbestimmung mit kontrolliertem Kathodenpotential verzögert häufig die Rückoxydation des einwertigen Kupfers an der Anode die Elektrolyse. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, empfiehlt D. G. Foster[3], die Anode zu isolieren. Er benutzt die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur; die dazugehörige Stromquelle zur Einstellung des konstanten Abscheidungs-

[1] J. biol. Chemistry **46**, 339 (1921); vgl. diese Z. **74**, 157 (1928).

[2] Ž. anal. Chim. **8**, 293—298 (1953) [Russisch]. Inst. f. chem. Technol., Moskau.

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1557—1558 (1933) Swarthmore College, Swarthmore, Pa. (USA).

potentials wurde vom Verf. anderweit[1] beschrieben. *Ausführung*: Aus 135 ml konz. Salzsäure und 14 g Hydrazindichlorhydrat/l wird der Anolyt hergestellt und in das Niveaugefäß I eingefüllt. Die Kupfer-(Messing-)Probe wird in 15 ml Salzsäure (2 : 1) und 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd gelöst und anschließend der Peroxydüberschuß verkocht. Nach dem Abkühlen fügt man 1—2 g Harnstoff zu, setzt die gewogene Kathode ein und verdünnt die Lösung soweit, daß sie etwa 12 mm unter dem oberen Rand der Kathode steht. Den Anodenraum füllt man durch Heben von Gefäß I, so daß die Flüssigkeit etwa 25 cm über dem oberen Rand der Kathode steht. Das Kontrollpotential wird gegen die gesätt. Kalomelelektrode auf — 0,22 V eingestellt, der magnetische Rührer eingeschaltet und der Elektrolysenstrom auf 4—8 Amp eingestellt. Das Gerät arbeitet jetzt automatisch weiter, bis der Strom innerhalb von 5—8 min auf 2 Amp abgesunken ist. Während dieser Zeit scheidet sich nur wenig Kupfer ab. Dann wird das Kontrollpotential auf — 0,30 V eingestellt und die Elektrolyse fortgesetzt, bis der Strom auf unter 10 m Amp abgesunken und konstant geworden ist. Beleganalysen mit Gelbguß bei Pb-Gehalten von 1—20% zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den Sollwerten. Die Abscheidung von ungefähr 175—800 mg Kupfer kann in 20—30 min durchgeführt werden. H. Pohl.

Die gleichzeitige colorimetrische Bestimmung von Kupfer, Kobalt und Nickel als Diäthyldithiocarbaminate beschreibt J. M. Chilton[2]. Da alle drei Metalle gefärbte Diäthyldithiocarbaminate bilden, sind drei Extinktionsmessungen bei solchen Wellenlängen auszuführen, bei denen die Unterschiede in der Lichtdurchlässigkeit möglichst groß sind. Der Kupferkomplex besitzt nur ein Absorptionsmaximum bei 436 mμ, Kobalt hat Maxima bei 367 und 321 mμ und Nickel bei 328 und 393 mμ. Bei der Nebeneinanderbestimmung erhält man die besten Werte unter Benutzung der Wellenlängen 436, 367 und 328 mμ. Die Eichkurven werden mit entsprechenden Testlösungen unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Das Lambert-Beersche Gesetz ist bis zu etwa 40 μg erfüllt. Die Berechnung kann also in der üblichen Weise mit Hilfe der bei den verschiedenen Wellenlängen bestimmten Extinktionskoeffizienten der einzelnen Metalle erfolgen[3]. Für die molaren Extinktionskoeffizienten bei 436, 367 bzw. 328 mμ gibt der Verf. folgende Werte an: E_{Cu} 12,580 1,260 2,230; E_{Co} 2,260 14,340 21,820; E_{Ni} 1,720 3,910 35,210. Beleganalysen mit Testlösungen zeigten gute Übereinstimmung. Größere Mengen Fe, Ti, U und Al müssen durch entsprechende Zugaben von Citronensäure in Lösung gehalten werden. Mn wird durch das Pyrophosphat maskiert. Kleinere Mengen Cd, Zn, Hg, Sn stören nicht, es muß nur die Reagenszugabe erhöht werden. Bei größeren Mengen geht Niederschlag in die organische Phase, aus der er durch Zentrifugieren entfernt werden kann. Wismut stört die Bestimmung sehr, weil es fast das gleiche Absorptionsspektrum wie Kobalt besitzt. Cyanid verhindert die Komplexbildung und darf deshalb nicht anwesend sein. Die Verwendung von bidestilliertem Wasser und besonders gereinigten Reagenzien und Chemikalien erhöht die Genauigkeit der Methode. — *Ausführung*. 5—100 ml Probelösung mit 5—25 μg Cu, 4—20 μg Co und 2—10 μg Ni wird im Scheidetrichter mit 4,0 ml 4%iger Natriumpyrophosphatlösung versetzt und gegen Phenolrot mit Ammoniak alkalisch gemacht. Nun wird 1 ml 35%ige Citronensäurelösung zugefügt und wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht. Zur klaren Lösung gibt man 2,0 ml 0,1%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung, 2 ml Tetrachlorkohlenstoff und schüttelt 2 min lang heftig.

[1] Foster, D. G.: J. chem. Educat. **28**, 626 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1274—1275 (1953). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[3] Vgl. z. B. E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2. Aufl., S. 70 (Interscience Publishers, New York 1950).

Die Extraktion wird 4 mal mit je 2 ml CCl_4 wiederholt, die vereinigten Extrakte werden im 10 ml-Meßkölbchen aufgefüllt. Die Absorptionen werden gegen einen Blindansatz in einem Spektralphotometer in 10 mm-Quarzküvetten bei 436, 367 und 328 mμ gemessen. H. Pohl.

Ein colorimetrisches Verfahren zur Silber-Bestimmung mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin in Erzen haben A. Ringbom und E. Linko[1] ausgearbeitet. Das Silbersalz wird in beinahe neutraler Lösung ausgefällt, mitgefälltes Reagens wird durch Waschen mit Alkohol entfernt. Dann löst man den Niederschlag in KCN-Lösung und mißt die Lichtdurchlässigkeit der erhaltenen gelben Lösung mit Blaufilter (460 mμ). Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Chloride und Nitrate stören die Bestimmung nicht. Fast alle störenden Metalle werden mit Äthylendiamintetraacetat maskiert. Das einzige Metall, das noch stören könnte, ist Palladium. Die Komplexkonstante von Silberäthylendiamintetraacetat wurde zu $10^{7,2}$ bestimmt. *Ausführung.* Zu 50 ml einer neutralen Lösung mit max. 70 μg Ag fügt man 3 ml einer 0,02%igen alkoholischen Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin zu und läßt mindestens 2 Std im Dunkeln stehen. Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel (G 4) und wascht mit wenig Wasser nach. Dann stellt man den Tiegel in das Fällungsgefäß, verteilt 40 ml Äthylalkohol in Tiegel und Glas, bedeckt mit einem Uhrglas und erwarmt gelinde 15 min lang. Den Alkohol entfernt man aus beiden Gefäßen durch Absaugen und Nachwaschen mit kaltem Alkohol, bis dieser farblos abläuft. Nun gibt man unter heftigem Umrühren 5 ml 0,5%ige Kaliumcyanidlösung (in 0,001 n Natronlauge) in das Becherglas und saugt die Lösung durch den Tiegel in einen 50 ml-Meßkolben. Diesen Vorgang wiederholt man mit 5 ml Cyanidlösung. Nach dem Auffüllen wird ohne Wartezeit die Absorption der gelben Lösung bei Blaufilter (460 mμ) in 15 mm Schichtdicke gemessen. Die Eichkurve wird durch Messungen von 0,1—1 ml einer wäßrigen Reagenslösung aufgestellt. Man löst dazu 20 mg aus Alkohol umkristallisiertes Reagens in 100 ml 0,01 n Natronlauge und verdünnt mit 0,001 n Natronlauge auf 50 ml. Ein Teil Methylrhodaninreagens entspricht 0,4083 Teilen Silber. — *Silberhaltige Erze* schließt man wie folgt auf: 0,5 bis 1 g Einwaage werden mit der 15—20fachen Menge Kaliumpyrosulfat im Quarz- oder Porzellantiegel 10—15 min lang bei bedecktem Tiegel zu schwacher Rotglut erhitzt. Nach dem Abkühlen laugt man die Schmelze mit heißem Wasser aus und füllt danach bei 20° C im 100 ml-Meßkolben bis zur Marke auf. Nachdem sich das Ungelöste abgesetzt hat, entnimmt man mit einer Pipette einen aliquoten Teil, verdünnt diesen auf etwa 100 ml und gibt einen geringen Überschuß von 0,2 m Komplexon III-Lösung zu. Danach macht man mit Ammoniak schwach alkalisch, versetzt mit 3 ml alkoholischer Reagenslösung, neutralisiert mit Essigsäure auf p_H 6—7, bis das Reagens ausfällt, und läßt 2 Std stehen. Anschließend arbeitet man wie oben ausgeführt weiter. — Vergleichsanalysen, die nach der Kupellationsmethode mit verschiedenen Erzen (Ag-Gehalte von 1,7—35%) durchgeführt wurden, zeigten gute Übereinstimmung. H. Pohl.

Für die Bestimmung von Gold in Lösungen kann nach J. A. Lewis und P. A. Serin[2] die Tatsache dienen, daß Äthylcellulose das Gold auch aus sehr verdünnten Lösungen durch Adsorption quantitativ zurückhält. *Ausführung*: Ein Gemisch aus 1 g Äthylcellulose und 1 g Cellulosepulver werden auf eine Lage von etwa 1 g Cellulosepulver in einer chromatographischen Säule von etwa 20 mm ⌀ geschichtet und obenauf mit einer Lage Cellulosepulver bedeckt. Die Füllung wird leicht zusammengedrückt und mit durchlaufendem Wasser zum Absetzen gebracht. Nun

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 9, 80—85 (1953). Akademi Abo (Finnland).

[2] Analyst (London) 78, 385 (1953). Ministry of Supply, Springfields Factory, Nr. Preston, Lancs. (England).

schickt man die Goldlösung durch die Säule, wäscht anschließend 4mal mit Wasser und saugt trocken. Man verascht die Füllung im Quarztiegel bei 600° C, löst den Rückstand in 1 ml Königswasser, dampft auf 0,75 ml ein und absorbiert die Lösung mit 1 g Aluminiumoxyd. Die erhaltene Mischung wird getrocknet und mit 0,1 g einer innigen Mischung aus gleichen Teilen Al_2O_3 und AgCl, die 0,1% SnO_2 enthält fein vermahlen, wobei das Zinn als innerer Standard dient. Die Bestimmung wird nach der Methode der CARRIER-Destillationsspektrographie[1] mit 30 mg der Grundsubstanz unter Auswertung nach der Zweilinienmethode ausgeführt. Es werden die Linien Au 2428,0, Sn 2421,7 und 2429,5 Å benutzt. 4—50 μg Gold konnten mit befriedigendem Erfolg aus Lösungen extrahiert werden, die 0,2—10 mg je Liter enthielten. In salpetersauren Lösungen wurde zugesetztes Gold (etwa 20 μg Au je Gramm Al_2O_3) mit einem mittleren Fehler von ± 5% wiedergefunden. H. POHL.

Eine Mikromethode zur photometrischen Bestimmung von Magnesium mit Eriochromschwarz T beschreiben W. DIRSCHERL und H. BREUER[2]. Der blaue Mg-freie Farbstoff besitzt ein Absorptionsmaximum bei 610 mμ, der weinrote Magnesium-Erichromschwarz T-Komplex bei 560 mμ. Um die Störungen durch die Eigenfarbe des Farbstoffs auszuschalten, messen die Verf. die Extinktionsdifferenzen bei den Wellenlängen 533 und 665 mμ (Filter S 53 und S 66 des Stufenphotometers). Diese Differenzen sind für gleiche Mg-Konzentrationen etwa gleich groß. Von Fremdmetallen sind Na und K ohne Einfluß auf die Bestimmung, Ca wird durch Oxalat beseitigt, die Störungen durch Zn, Cu, Fe^{III} können durch KCN-Zusatz ausgeschaltet werden, Fe^{II} muß man zunächst zu Fe^{III} oxydieren. Die Störung durch Al konnte bisher nicht beseitigt werden. Das Verfahren gestattet, Mg-Mengen von 0,06 μg Mg aufwärts (0,012 μg/ml) zu erfassen. — *Ausführung.* Einige ml der magnesiumhaltigen Lösung (0,05—5 μg Mg) werden in einem Zentrifugenglas mit 5 ml Pufferlösung (n Ammoniumchlorid- und Ammoniaklösung im Verhältnis 1:5, p_H 10) und gegebenenfalls mit 10^{-3}—10^{-5} m Ammoniumoxalatlösung versetzt. Die zuzusetzende Oxalatmenge richtet sich nach dem Calciumgehalt der Probe, der durch einen Vorversuch zu ermitteln ist. Bei einem Ca:Mg-Verhältnis von 2:1 bis 100:1 muß das 1—4fache der berechneten Oxalatmenge zugesetzt werden, ein größerer Überschuß ist zu vermeiden. Dann erhitzt man die Gläser 30 min lang in einem Wasserbad von 60° C, kühlt in Wasser von 10° C ab und zentrifugiert 10 min lang. Die überstehende Flüssigkeit wird in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt, 2,5 ml 0,1 n Kaliumcyanidlösung und 1,0 ml Eriochromschwarz T-Lösung (portionsweises Eintragen von 0,05 g Farbstoff in 100 ml 96%igen Alkohol, monatelang haltbar!) zugesetzt, zur Marke aufgefüllt und gegen einen Chemikalienblindansatz bei 533 mμ und 665 mμ in 30 mm Schichtdicke gemessen. Die Fehlerbreite beträgt ± 5%. Die Eichkurven werden mit Magnesiumtestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. H. POHL.

Für die colorimetrische Magnesiumbestimmung in Wasser mit Eriochromschwarz T verwenden Au. E. HARVEY jr., J. M. KOMARMY und G. M. WYATT[3] eine 0,1 bzw. 0,5%ige Eriochromschwarz T-Lösung in absolutem Methanol als Reagens. Calcium wird vorher in 90%iger methanolischer Lösung als Sulfat entfernt. Die Genauigkeit entspricht der einer gravimetrischen Magnesiumbestimmung in Wasser, wenn etwa 2—16 μg Mg/ml vorhanden sind. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Wasserprobe soll nicht mehr als 5 mg Ca und 1,2 mg Mg enthalten. Man dampft auf 4,5 ml ein, fügt 0,5 ml 9 n Schwefelsäure und 45 ml Methanol hinzu, mischt gut und läßt 30 min stehen. Nach dem Filtrieren und Waschen mit 90%igem Methanol gibt man in

[1] Vgl. u. a. diese Z. **138**, 50, 360 (1953).
[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 322—331 (1953). Univ. Bonn.
[3] Analyt. Chemistry **25**, 498—500 (1953). Univ. Fayetteville, Ark. (USA).

einem 100 ml-Meßkolben 25 ml Pufferlösung von p_H 10,1 dazu (6,75 g NH_4Cl mit 57 ml konz. Ammoniak mit Wasser auf 1 Liter auffüllen), beseitigt eine etwa auftretende Fällung durch Zugabe von wenig Wasser, fügt nun 4,0 ml 0,1%ige Eriochromschwarz T-Lösung dazu, wenn der Mg-Gehalt kleiner als 1,4 μg ml ist (bei höheren Mg-Gehalten 10,0 ml 0,5%ige Eriochromschwarz T-Lösung), verdünnt mit Wasser auf 100 ml und bestimmt die Absorption bei 520 mμ in einer 10 mm-Zelle für niedere Konzentrationen bzw. in einer 1 mm-Zelle für höhere Konzentrationen an Magnesium. Die Eichkurven für 0,2—1,4 und 1—14 μg Mg/ml folgen dem Beerschen Gesetz. K. Brodersen.

Kleine Zinkmengen lassen sich mit 0,1 m Kaliumhexacyanoferrat(II)lösung bei 60° C nach B. Khosla und H. C. Gaur[1] direkt auf 1 bis 2,5% genau *amperometrieren*. Wird sauerstofffrei gearbeitet, indem man N_2 durch die Lösung perlen läßt, so ist der an der Quecksilbertropfelektrode gegen eine gesätt. Kalomelelektrode gemessene Diffusionsstrom bei —1,18 V zuverlässig reproduzierbar, wenn der p_H-Wert der 1,5 bis $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Zn-Lösung in 0,1 m Kaliumchloridlösung (mit 5 ml 0,05%iger Gelatinelösung je 50 ml) durch Salzsäurezugabe auf $< 2{,}1$ eingestellt wird. Es wird bei konstanter Temperatur (Einsenken der Zelle in den Thermostaten) mit Zugaben von 0,2 ml titriert. Mit steigender Cyanoferrat(II)-Zugabe sinkt der Diffusionsstrom zufolge der Bildung von $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ im Äquivalenzpunkt auf einen dann auch noch meßbaren Leerwert. K. Cruse.

Bei dem colorimetrischen Bestimmungsverfahren von Cadmium mit Dithizon können nach B. E. Saltzman[2] die meisten störenden Metalle mit alkalischer Cyanidlösung abgetrennt werden. Das Verfahren ist auf diese Art zur toxikologischen Prüfung von Stäuben, Dämpfen, Nebeln und biologischem Material auf Cadmiumspuren geeignet. *Ausführung.* Die nicht mehr als 100 μg Cd enthaltende Lösung der naß veraschten Probe wird mit Natronlauge gegen Thymolblau neutralisiert. Man verdünnt sie dann auf 25 ml und gibt im Scheidetrichter 1 ml einer 25%igen Seignettesalzlösung, 5 ml einer Lösung, die 40%ig an NaOH und 1%ig an KCN ist, 1 ml 20%ige Hydroxylammoniumchloridlösung und 15 ml 0,008%ige Dithizonlösung in Chloroform hinzu. Nach jeder Zugabe wird gut umgeschüttelt. Die Chloroformschicht wird in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen, in dem sich 25 ml einer kalten 2%igen Weinsäurelösung befinden. Der erste Trichter wird *ohne Verzug* noch einmal mit 10 ml Chloroform ausgeschüttelt und dieser Chloroformextrakt mit dem ersten vereinigt. Nach kräftigem Schütteln wird die Chloroformschicht in den zweiten Trichter abgetrennt, die wäßrige Schicht wird noch einmal mit 5 ml Chloroform durchgeschüttelt und dieses wieder abgelassen. Zur wäßrigen Phase, in der sich nun das Cadmium befindet, gibt man 0,25 ml $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung, genau 15 ml einer eingestellten Dithizonlösung und 5 ml einer Lösung, die 40%ig an NaOH und 0,05%ig an KCN ist. Nach dem Umschütteln mißt man die Lichtabsorption der durch etwas Watte filtrierten Chloroformschicht bei 518 mμ gegen Wasser. Geeicht wird mit bekannten Cd-Mengen, die nach der gleichen Methode vorbehandelt werden. Bei Gegenwart von Thallium (dem einzigen störenden Metall) werden die vereinigten Chloroformauszüge der ersten Extraktion mit 25 ml einer Kobaltwaschlösung (s. u.) durchgeschüttelt und dann wird die Chloroformschicht in den Trichter mit 25 ml Weinsäure gegeben. Die wäßrige Kobaltwaschlösung wird mit 5 ml Dithizonlösung durchgeschüttelt und die Chloroformschicht ebenfalls in den Trichter mit Weinsäure abgelassen. Dieser weinsäurehaltige Teil enthält das Cadmium und wird, wie oben beschrieben, weiter verarbeitet. — Die

[1] J. Indian chem. Soc. **30**, 637—640 (1953). Univ. Delhi (Indien).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 493—496 (1953). Publ. Health Service, Feder. Secur. Agency, Cincinnati, Ohio (USA).

Kobaltwaschlösung wird erhalten durch Auflösen von 0,10 g $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 5 g Natrium-Kaliumtartrat-4-hydrat und 40 g $NaHCO_3$ zu 1000 ml. — Beleganalysen zeigen, daß Fremdmetalle bis zu 10 mg ohne wesentlichen Einfluß auf die Cd-Bestimmung sind. G. Denk.

Die Trennung kleiner Mengen Samarium und Lanthan von Uran wird von B. Helger und R. Rynninger[1] wie folgt durchgeführt: Man versetzt die schwach salpetersaure Lösung von 5—20 g Probe mit 5 mg Cer [als $Ce(NO_3)_3$-Lösung] als Sammler und fällt mit 40%iger Flußsäure in der Siedehitze. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und nach dem Waschen mit Schwefelsäure abgeraucht. Der Sulfatrückstand wird in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Cer nach Zugabe von $KBrO_3$ mit KJO_3 als Ce(IV)-Jodat abgeschieden. Die vom Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennte Lösung, die die seltenen Erden enthält, versetzt man mit 5 mg Eisen [als $Fe(NO_3)_3$-Lösung] und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag wird nach Zentrifugieren in Salpetersäure gelöst. Die Lösung kann unmittelbar zur spektralanalytischen Bestimmung der seltenen Erden dienen, man kann aber auch den größten Teil des Eisens zunächst aus der mit Salzsäure versetzten Lösung durch Ätherextraktion im Mikroextraktionsapparat entfernen und dann die fast eisenfreie Lösung zur Spektralanalyse verwenden. Bis herab zu 0,5 μg Sm oder La konnten auf diese Art neben 5 g Uran auf etwa 10—15% genau bestimmt werden. Die Verf. nehmen an, daß unter den gleichen Bedingungen auch andere seltene Erden, z. B. Gadolinium und Europium neben Uran bestimmbar sind. Die Originalarbeit enthält eine ausführliche Vorschrift für die Durchführung der Trennung. H. Schmidt.

Thallium. I. M. Kolthoff und J. Jordan[2] haben entgegen den Beobachtungen von P. Delahay und G. L. Stiehl[3] in neuen Untersuchungen festgestellt, daß die *amperometrische Bestimmung* in 10^{-5} bis 10^{-3} m Lösungen an der *rotierenden Platindrahtelektrode* doch möglich ist, da der anodische Diffusionsstrom einer Lösung von Tl^{I}-Ionen in alkalischer Lösung (0,1 m, besser 1 m Natronlauge) der Konzentration mit einem Fehler von maximal 2% direkt proportional ist. Für die Reproduzierbarkeit der Analysen ist wesentlich, daß die Platinelektrode stets gleichmäßig vorbehandelt ist (Aufbewahren in 10 m Salpetersäure; kurz vor dem Gebrauch schnell mit Wasser abspülen und mindestens 15 min, maximal 60 min in die Testlösung eintauchen, bevor mit der Messung begonnen wird). Die Lösung muß 15 min mit Stickstoff von Sauerstoff befreit werden (Reinigung des Stickstoffs mit Vanadiumsulfat), dann wird der Diffusionsstrom bei + 0,6 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen) festgestellt, der einer Oxydation des Thalliums zum Oxyd entspricht, dessen Abscheidung auch beobachtet werden kann. Das Verhältnis i_d/c beträgt 560 $\pm$ 5 μAmp/mMol lit^{-1}, vorausgesetzt, daß die Elektrolysedauer konstant gehalten wird (2 min). — Das Standardpotential des Reaktionsgleichgewichts $2\,Tl^+ + 6\,OH^- \rightleftharpoons Tl_2O_{3\,(fest)} + 3\,H_2O + 4\ominus$ wird zu + 0,02 V bei 25° C (gegen die Normalwasserstoffelektrode) ermittelt. K. Cruse.

Zur maßanalytischen Bestimmung von vierwertigem Cer eignet sich nach M. Beck[4] die Titration mit 0,1 n Wasserstoffperoxydlösung, die man durch Zugabe von Titan(IV)-sulfat titerbeständig machen kann. Man verdünnt 5,65 g 30%iges Wasserstoffperoxyd mit Wasser auf etwa 500 ml, fügt 110 ml m Titan(IV)-sulfatlösung zu und füllt mit Wasser auf 1 l auf. Die Ce^{IV}-H_2O_2-Reaktion verläuft bei

[1] Svensk kem. Tidskr. **64**, 224—233 (1952). Res. Inst. Nat. Defence Dept., Sundyberg (Schweden).

[2] J. Amer. chem. Soc. **74**, 382—385 (1952). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

[3] J. Amer. chem. Soc. **73**, 1655 (1951).

[4] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 317—319 (1953) [Ungarisch]. Univ. Szeged.

Raumtemperatur langsam, bei ungefähr 50 °C aber sehr rasch. Enthält die Lösung genügend Säure (20 ml 20%ige Schwefelsäure), so spielen Nebenreaktionen (Hydrolyse) keine Rolle. Die Farbe der Cer(IV)-Lösung nimmt während der Titration ab. Im Äquivalenzpunkt ist die Lösung farblos und wird durch einen Tropfen überschüssiger Maßlösung intensiv gelb; ein Indicator ist somit überflüssig. Der Endpunkt kann auch potentiometrisch (bei 0,01 und 0,001 n Lösungen) oder photometrisch durch Messen der Abnahme der Extinktion der Maßlösung erfaßt werden. 1 ml 0,1 n Maßlösung entspricht 14,013 mg Cer. J. Plank.

Ammoniak. *Eine Überarbeitung der Ammoniakbestimmungsmethode mit* Nesslers *Reagens* wurde von J. Büchi, R. Alther und M. Soliva vorgenommen[1]. Es wurden zunächst 8 verschiedene Reagensansätze nach verschiedenen Autoren und Vorschriften hinsichtlich ihrer Zusammensetzung verglichen und die Bedingungen der Farbentwicklung mit Ammoniak durch die einzelnen Reagenzien überprüft. Der Ansatz mit Kalilauge und Kaliumjodidüberschuß hat sich als besonders ungünstig erwiesen. Folgende Herstellungsvorschrift wird schließlich empfohlen. Man löst 4,25 g KJ in 5 ml ausgekochtem destilliertem Wasser, versetzt unter Umrühren mit 6 g HgJ_2 bis zur klaren Lösung, vereinigt unter Umrühren mit einer Lösung von 15 g NaOH in 75 ml ausgekochtem dest. Wasser und füllt auf 100 ml auf. Nach etwa 4 Tagen filtriert man durch einen engporigen Porzellanfiltertiegel und bewahrt in einer alkaliarmen dunklen Flasche auf. — *Ausführung der Ammoniakbestimmung.* Die wäßrige Lösung mit 0,1—1,0 mg NH_3 wird im 100 ml-Meßkolben mit etwa 90 ml ausgekochtem dest. Wassers verdünnt, mit 5 ml obiger Reagenslösung unter Umschütteln versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Messung erfolgt bei 430 mμ in 10 mm Schichtdicke gegen einen Blindansatz. Die Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 0—1 mg NH_3/100 ml das Lambert-Beersche Gesetz.

Für die Ammoniakbestimmung neben Harnstoff geben M. Raugier und Monique Krebs[2] ein gravimetrisches Verfahren auf Grund der Fällung als Quecksilberamidojodid an. Das Fällungsreagens wird vor Gebrauch stets frisch wie folgt hergestellt: 1 ml 4%ige Quecksilber(II)-chloridlösung, 1 ml 11%ige Kaliumjodidlösung, 10 ml 10%ige Kaliumchloridlösung und 1 ml konzentrierte Kalilauge werden im Zentrifugenglas vermischt, zentrifugiert und von dem ausgefallenen Ammoniakkomplex (Reagenzienverunreinigungen) dekantiert. *Ammoniakbestimmung.* 1 ml Lösung mit maximal 1 mg NH_3 wird im Zentrifugenglas mit dem ganzen wie oben hergestellten dekantierten Reagensansatz vermischt. Man läßt den ockergelben Niederschlag aus $Hg_9N_4J_6$ absetzen, zentrifugiert und wäscht zweimal mit Wasser, dem 1 ml Kalilauge zugesetzt wurde, aus. Der Niederschlag wird in 10 ml 10%iger KJ-Lösung (= 1 Tr. konz. Salzsäure) gelöst und mit 0,5 ml gesättigter Ammoniumsulfidlösung das Quecksilber als Quecksilbersulfid gefällt. Nach Zentrifugieren und Waschen wägt man dieses aus. 1 mg HgS entspricht 0,0325 mg NH_3. Bei Gegenwart von Harnsäure, Phosphat und Sulfat werden diese mittels Courtonnescher Lösung (Bleinitrat?) entfernt, der Bleiüberschuß wird mit einer kleinen Menge 25%iger Natriumsulfatlösung ausgefällt und im Filtrat in einer entsprechenden Abnahme die Ammoniakbestimmung ausgeführt. Sollte durch anwesende Reduktionsmittel das Reagens zu metallischem Quecksilber reduziert werden, so muß vor der Ammoniumsulfidfällung nach Lösen des Komplexes mit Kaliumjodidlösung und Salzsäure das gebildete Quecksilber durch Zentrifugieren entfernt werden. H. Pohl.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **28**, 237—251 (1953). Techn. Hochschule, Zürich.
[2] C. R. Acad. Sci. (Paris) **235**, 984—986 (1952).

Für die Abscheidung von Phosphat als Magnesiumammoniumphosphat empfehlen H. DE SAINT-CHAMANT und R. VIGIER[1] die Anwendung des Prinzips der *Fällung aus homogener Lösung.* Man versetzt die neutralisierte, aber noch klare Lösung von Phosphat und Magnesiumsalz mit einem Überschuß an Ammoniumchlorid und fügt dann Monoäthanolamin zu. Es entsteht allmählich freies Ammoniak, das die Abscheidung von $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ in schön ausgebildeten Kriställchen bewirkt. Die Fällung beginnt bei p_H 6,20 und ist bei p_H 8 vollständig. Störungen durch Calcium werden durch Zusatz von Äthylendiamintetraacetat vermieden, zur Maskierung von Eisen und Aluminium verwenden die Verf. Lactat an Stelle des sonst üblichen Citrats, weil Lactat ein leichter lösliches Ca-Salz besitzt und die Phosphatfällung weniger verzögert als Citrat. *Phosphatbestimmung in gefällten Phosphaten, Superphosphaten oder natürlichen Calciumphosphaten.* Man befeuchtet eine Probenmenge, die 1,0—1,1 g P entspricht, mit 2—3 ml Wasser, behandelt mit 2 ml Salpetersäure (D 1,38), verdampft zur Trockne und erhitzt auf 130° C bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe. Der Rückstand wird mit 20 ml 30%iger Perchlorsäure $^1/_2$ Std lang zu mäßigem Sieden erhitzt, die Lösung wird dann mit 50 ml Wasser verdünnt und filtriert. Man bringt Filtrat und Waschwässer auf ein Volumen von 150 ml und versetzt mit 60 ml Fällungsreagens (20 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 450 g NH_4Cl in 3 Liter) und 50 ml Maskierungslösung (80 g KomplexonIII + 200 ml Milchsäure werden in 500 ml Wasser gelöst, die Lösung wird gegen Methylrot neutralisiert und auf 1 Liter aufgefüllt). Hierauf neutralisiert man mit 20%iger Ammoniaklösung gegen Methylrot und fügt 20 ml Monoäthylaminlösung (1:5) tropfenweise zu, wobei man mit einem Glasstab rührt, ohne an die Glaswände zu kommen. Nach etwa 1stündigem Stehen filtriert man, wäscht mit 100 ml Waschflüssigkeit, die 25 g NH_3 und 5 g NH_4Cl im Liter enthält, verascht, glüht bei 1000° C und wägt als $Mg_2P_2O_7$. Die relativen Analysenfehler übersteigen nicht 0,4%.

H. KURTENACKER.

Über die oxydimetrische Bestimmung von zweiwertigem Vanadin (das im Cadmiumreduktor erhalten wird) stellten L. ERDEY und L. MÁZOR[2] Versuche in Fortsetzung ihrer früheren Arbeit an[3]. Es ergab sich, daß die Titration außer mit dem früher untersuchten Perjodat auch mit 0,1 n Lösungen von $KClO_3$ (in Gegenwart von ein wenig J_2-KJ-Lösung als Katalysator), KJO_3, $KBrO_3$, $Ce(SO_4)_2$, $K_2Cr_2O_7$, $Fe_2(SO_4)_3$ möglich ist. In allen Fällen findet Oxydation von V^{2+} zu V^{3+} statt. Der Endpunkt kann potentiometrisch oder auch mit Neutralrot als Indicator (außer bei $K_2Cr_2O_7$), bei KJO_3 überdies mit Stärke als Indicator festgestellt werden. Die den V^{4+}- und V^{5+}-Stufen entsprechenden Potentialsprünge sind bei Anwendung der genannten Maßlösungen verschwommen oder nicht wahrnehmbar. Allein die Cer(IV)-salzlösung kann in heißer, saurer Lösung V^{2+} zu V^{5+} oxydieren.

J. PLANK.

Für die spektrophotometrische Bestimmung des Nickels eignet sich nach J. GILLIS, J. HOSTE und Y. VAN MOFFAERT[4] die Reaktion mit *Heptoxim* (Cycloheptandiondioxim)[5] besser als die mit Dimethylglyoxim. Der Nickelheptoxim-

[1] Bull. Soc. chim. France **1954**, 180—188. Comptoir de Phosphates de l'Afrique du Nord.

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 276—283 (1953) [Ungarisch]. Techn. Univ. Budapest.

[3] MÁZOR, L., u. L. ERDEY: Magyar Kémiai Folyóirat **58**, 257 (1952); vgl. diese Z. **140**, 67 (1953).

[4] Chim. analytique **36**, 43—47 (1954). Univ. Gent (Belgien).

[5] Vgl. R. FERGUSON, R. VOTER und C. V. BANKS: Analyt. Chemistry **21**, 1320 (1949); **23**, 1486 (1951). Vgl. diese Z. **134**, 56 (1951/52); **136**, 52 (1952).

komplex ist in Wasser unlöslich, in Chloroform aber verhältnismäßig gut löslich (in 100 ml $CHCl_3$ lösen sich 47,2 mg Nickelheptoxim, jedoch nur 5 mg Nickeldimethyloxim). Die orange gefärbte Chloroformlösung besitzt ein scharfes Absorptionsmaximum bei 377 mμ. Die Farbe ist mindestens 4 Std lang beständig. Man arbeitet bei 20° C, am besten im Thermostaten. Der Reagensüberschuß soll 100% betragen, kann aber ohne Schaden auf das 10fache gesteigert werden. In dem p_H-Bereich 3,8—11,7 ist die Extraktion des Nickels quantitativ. Das Beersche Gesetz ist im Bereich 1—10 μg/ml erfüllt. Von Fremd-Ionen wirken die Ionen der Alkali-, Erdalkalimetalle, ferner Al^{3+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Mo^{VI}, V^{V}, W^{VI}, Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, Tartrat, Borat, Phthalat in 100fachem Überschuß nicht störend. Um Störungen durch Fe^{2+} zu vermeiden, oxydiert man zu Fe^{3+}, die störenden Ionen Cu^{2+} und Co^{2+} werden durch Thiosulfat maskiert. Man kann dann Nickel neben der 1000fachen Menge Fe^{3+}, der 100fachen Menge Cu^{2+} oder der 50fachen Menge Co^{2+} bestimmen. — *Ausführung.* Man versetzt die 1 bis 10 μg Ni/ml enthaltende Lösung vom p_H-Wert 3,8—11,7 in Anwesenheit von Cu oder Co mit 25 ml 20%iger $Na_2S_2O_3$-Lösung und 25 ml 0,2%iger wäßriger Heptoximlösung (in Abwesenheit der störenden Ionen nur mit 25 ml 0,02%iger Heptoximlösung). Nach 30 min schüttelt man 2mal mit je 5 ml $CHCl_3$ 3 min lang, füllt die Chloroformauszüge in einem 25 ml-Meßkolben mit $CHCl_3$ zur Marke auf, photometriert in 1 cm-Küvette bei 377 mμ gegen Blindlösung und entnimmt den Ni-Gehalt der gleichartig gewonnenen Eichkurve. Das Verfahren gibt auf etwa 1% genaue Werte. Wenn man sich mit 2% relativer Genauigkeit begnügt, schüttelt man nur einmal mit genau 5 ml $CHCl_3$ aus, zentrifugiert die Chloroformphase, um sie von Wassertröpfchen zu befreien und photometriert gegen Blindlösung. — Die Herstellung von Heptoxim wird beschrieben. H. Kurtenacker.

Ein spezifischer und sehr empfindlicher Nachweis von Osmium (VIII) kann nach M. Kuraš und E. Růžička[1] auf die Reaktion mit dem *Amidoxim der Phenylessigsäure* gegründet werden. Zur Ausführung unter dem Mikroskop gibt man 1 Tr. 5%ige alkoholische Phenacetamidoximlösung, 1 Tr. Probelösung und 1 Tr. verdünntes Ammoniak auf einen Objektträger. Nach 2—3 min treten verfilzte Nädelchen des Osmiumkomplexes auf. Zum Nachweis im Reagensglas benutzt man 0,5 ml Reagenslösung, 0,5 ml Prüflösung und 2 Tr. verdünntes Ammoniak. Beim Schütteln bilden sich die verfilzten Nadelchen. Die Empfindlichkeit der Reaktion wurde zu 0,002 (M) 0,03 (1 : 6000000) bzw. 0,5 (D) 0,3 (1 : 650000) ermittelt. Cu^{II}, Fe^{II}, Fe^{III} stören. In Anwesenheit von Cu^{II} fügt man der Lösung Weinsäure zu. Die blau gefärbte Flüssigkeit läßt die Nädelchen gut erkennen. Die in Fe^{III}-Gegenwart auftretende Braunrotfärbung beseitigt man nach Abscheidung des Niederschlages durch Zusatz von 2 n Salzsäure. Etwa vorhandenes Fe^{II} wird mit H_2O_2 oxydiert. H. Freytag.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Literatur. J. Krönert: *Physikalisch-chemische Analyse im Betrieb.* (Band IV des Handbuches der technischen Betriebskontrolle, herausgegeben von J. Krönert.) XVI, 621 Seiten mit 421 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1953. Preis geb. DM 48,—.

Der vorliegende IV. Band des Handbuches enthält den ersten Teil der physikalisch-chemischen Analysenverfahren. Weitere Abschnitte sind für den V. Band in Aussicht genommen. Im IV. Band sind behandelt: Thermische Verfahren zur

[1] Chem. Listy **46**, 482 (1952) [Tschechisch]. Univ. Olmütz.

Gasanalyse (von H. Grüss), Elektrolytische Potentiale (p_H-Messung), Polarisationsmessungen (Strom-Spannungsmessungen) (von F. Lieneweg), Messungen der Dielektrizitätskonstanten und des Verlustfaktors (von Th. Gast), Magnetische Methoden (von P. Gmelin und M. Kornetzki), Übermikroskopie und Elektronenbeugung (von H. O. Müller †), Akustische Analysenverfahren (von W. Schaaffs und R. Pohlmann), Technische Röntgen- und Gammadurchstrahlung (von E. A. W. Müller), Zerstörungsfreie Werkstückprüfung mit Magnetpulvern (von E. A. W. Müller), Messung von Stoffeigenschaften mit akustischen Mitteln, Ermittlung von Materialfehlern auf akustischem Wege (R. Pohlman). In allen Kapiteln sind die theoretischen Grundlagen der Verfahren, die technische Durchführung und die Anwendungen ausführlich behandelt und mit reichem Bildermaterial ausgestattet. Da der analytische Chemiker häufig in die Lage kommt, physikalisch-chemische Messungen oder zerstörungsfreie Materialprüfungen im Betriebe durchzuführen oder zu überwachen, wird er das umfassende Werk zur Unterrichtung gern benutzen.

R. Weihrich: *Die chemische Analyse in der Stahlindustrie.* Bearbeitet von A. Winkel. Vierte umgearbeitete und erweiterte Auflage. (31. Band der Sammlung „Die chemische Analyse", herausgegeben von W. Fischer.) VIII, 223 Seiten mit 30 Abbildungen und 13 Tabellen. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart. 1954. Preis Ganzleinen DM 32,—, geh. DM 29,50.

Der Umfang des Buches hat sich gegenüber der 3. Auflage[1] nicht wesentlich geändert. Die bewährten Vorschriften zur Bestimmung der meisten Bestandteile des Stahl sind aus der früheren Auflage unverändert übernommen worden. Bedauerlich ist, daß die neue Entwicklung auf diesem Gebiet unberücksichtigt geblieben ist, trotzdem sich verschiedene neue Verfahren bereits als sehr brauchbar erwiesen haben (z. B. die Zirkoniumbestimmung mit Mandelsäure). Als Mangel muß auch empfunden werden, daß die Bestimmungsverfahren seltener Legierungsbestandteile (Ta, Nb, Be, B, U, Ce, Th, Se, usw.) weggelassen wurden. Einige von diesen Bestandteilen haben ja heute eine recht große technische Bedeutung. Die physikalisch-chemischen Bestimmungsverfahren (Potentiometrie, Colorimetrie, Photometrie, Polarographie) sind in der neuen Auflage nicht mehr bei den einzelnen Legierungsbestandteilen, sondern zusammengefaßt am Schluß des Buches behandelt. Hier ist zum Teil auch die neuere Literatur berücksichtigt, z. B. sind die elektrolytisch-potentiometrischen Bestimmungsverfahren von W. Oelsen u. Mitarb. ausführlich beschrieben. Vielen Benutzern des Werkes wird sehr willkommen sein, daß die Grundlagen und die Durchführung der verschiedenen Gruppen von physikalisch-chemischen Methoden in einleitenden Abschnitten erläutert sind.

M. Zimmermann: *Photometrische Metall- und Wasser-Analysen mit Zeiß-S-Filtern und mit Spektralphotometern.* 80 Blatt und 20 Leerblätter, DIN A 5, lose Blattform mit Ringbuchdecke. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart. 1954. Preis DM 25,50.

Die neue Entwicklung der Filter- und Spektralphotometer ermöglicht die Durchführung colorimetrischer Bestimmungen mit einer früher nicht gekannten Genauigkeit und Zuverlässigkeit. Die Verfahren finden denn auch in rasch steigendem Maße Anwendung. In dem vorliegenden kleinen Werk sind Methoden zusammengestellt, die sich in der Materialprüfung der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, bewährt haben und die zum Teil dort entwickelt worden sind. Es handelt sich um Untersuchungsverfahren für die Wasseranalyse, ferner für die Analyse von Metallen und legierten Stählen. Die beiden letzten Abschnitte sind allerdings vorläufig recht unvollständig, sie sollen ergänzt werden, ein weiterer Abschnitt über Untersuchungsmethoden von Nichteisen-Legierungen soll folgen. Die für das Werk gewählte

[1] Vgl. diese Z. **125**, 461 (1943).

Ringbuchform ermöglicht die Einfügung der neu hinzukommenden Arbeitsvorschriften, ebenso wie etwa überholte Vorschriften leicht ausgetauscht werden können. Jeder zu bestimmende Bestandteil ist in den Vorschriften mit nur einer Methode oder mit ganz wenigen Verfahren vertreten, die sorgfältig durchgearbeitet sind. Den Arbeitsvorschriften vorangestellt ist ein allgemeiner Teil, in welchem die Grundlagen der photometrischen Messung, die Meßgeräte sowie die Filter behandelt sind und der außerdem eine ausführliche Tabelle zur Umwandlung der Durchlässigkeit in Extinktion enthält. Das Werk bildet, da es aus der Praxis für die Praxis geschrieben ist, eine sehr willkommene Neuerscheinung, vor allem naturgemäß für jeden, der die Zeißschen Apparaturen benutzt. A. Kurtenacker.

Atmosphärische Luft. *Für die Bestimmung von kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen* entwickeln P. P. Mader, Marlyn W. Heddon, T. Lofberg und Ruth H. Koehler[1] ein Verfahren, das auf der Messung der Ultrarotabsorption beruht. Die Kohlenwasserstoffe werden zunächst durch Ausfrieren angereichert. Es gelingt auf diese Art weniger als 0,1 Teile Hexan in 1 Million Teile Luft zu erfassen. — *Ausführung.* Für die Messungen wurde ein Beckman-Infrarotspektrophotometer Mod. I R-2 mit einem 1 m langen Absorptionsrohr, dessen Enden mit Steinsalzfenstern verschlossen waren, verwendet. Die Eichung des Gerätes erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie sie in der Atmosphäre herrschen. Zu diesem Zwecke wurde eine Mischkammer aus Plexiglas (Inhalt etwa 11000 Liter) benutzt. Bestimmte Mengen n-Hexan werden mit einer Spritze in die Kammer gebracht, durch Auftropfen auf eine Heizplatte verdampft und mit gefilterter reiner Luft durch einen Ventilator vermischt. Die Temperatur wurde vor und nach jedem Versuch in der Kammer gemessen. Mittels einer Ausfriereinrichtung wurden Proben von 0,5—0,2 Liter/min entnommen. Wasserdampf und andere störende Stoffe wurden durch eine Ascaritfüllung im Probenehmer unschädlich gemacht, die C_4- bis C_{10}-Kohlenwasserstoffe durch flüssigen Sauerstoff ausgefroren und so zur Analyse vorbereitet. Die Ausfriereinrichtung wird über eine Rohre mit Ascaritfüllung mit der evakuierten Gaszelle verbunden. Nun taut man die eingefrorene Probe durch Eintauchen der Kühlfalle in 50° C warmes Wasser auf, treibt die Kohlenwasserstoffe mit reinem Stickstoff in die Gasabsorptionszelle über und mißt die Absorption unter Atmosphärendruck bei 3,45 μ. Ferner wurden Versuche unter statischen Bedingungen in einer 22 L-Borosilicatflasche und einer 226 L-Plexiglaskiste durchgeführt. Bei Proben mit Hexangehalten von 0,021—3,290 mg zeigten sich im Vergleich der berechneten Absorptionswerte zu den gemessenen Werten durchschnittliche Abweichungen bei der Plexiglaskammer von 1,2%, bei der Borosilicatflasche von 0,7% und bei der Plexiglaskiste von 1,3%. H. Pohl.

P. F. Urone und Mary L. Druschel[2] erörtern verschiedene, für *die Bestimmung von Chlorkohlenwasserstoffspuren in Luft* angewandte Untersuchungsmethoden, von denen bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Verbindungen vor allem die Ultrarotspektrokopie geeignet erscheint. Die Verf. ermittelten deshalb die Ultrarotabsorptionsspektren 25%iger Lösungen von *Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Chloroform, o-Dichlorbenzol, Dichloräthyläther, Äthylenchlorid, Pentachloräthan, Trichloräthylen* sowie einigen anderen Halogenverbindungen in Schwefelkohlenstoff bei 0,1 mm Schichtdicke im Bereich von 4,5—14,5 μ. An Stelle von CS_2 kann auch das weniger giftige und weniger flüchtige Isooctan als Lösungsmittel für die Aufnahme der Chlorkohlenwasserstoffdämpfe dienen. Zur Prüfung von Luft auf einen Gehalt an Chlorkohlenwasserstoffen wird ein angemessenes Luftvolumen von 1 bis

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1899—1902 (1952). County Air Pollution Contr. Distr., Los Angeles, Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 626—630 (1952). Deptm. Health, Columbus, Ohio (USA).

30 Liter nach Trocknen mittels Magnesiumperchlorat durch eine abgemessene auf ungefähr −70° C abgekühlte Probe von Isooctan gesaugt. Die erhaltene Lösung wird dann in bezug auf ihre Durchlässigkeit im Ultrarot untersucht. Zu den Messungen verwendeten die Verf. ein Beckman-Infrarotspektrophotometer JR-2, dessen Spaltbreite mittels einer Zusatzeinrichtung beim Abtasten des Spektralbereichs automatisch verändert wurde. Der für qualitative Analysen angewandte Bereich von 4,5—14,5 μ wurde in 15 min abgetastet. Für die quantitative Untersuchung wurden nur einzelne Absorptionsbanden ausgemessen; deren Abtastung erfolgte mit der geringsten Registriergeschwindigkeit (43 min für den Bereich von 1—15 μ). — Die in großer Zahl wiedergegebenen Belegversuche zeigen, daß die Ergebnisse des neuen Verfahrens mit denen chemisch durchgeführter Parallelbestimmungen ausreichend übereinstimmen, daß es jedoch — besonders in qualitativer Hinsicht — wesentlich sicherer und aufschlußreicher ist. Die bei den Versuchen in synthetischen Gemischen nachgewiesenen Chlorkohlenwasserstoffmengen lagen zwischen etwa 0,2 und 1,6 mg/ml Lösungsmittel. W. Schuhknecht.

Wasser. *Zur Bestimmung von organischer Substanz* machen H. Iveković und A. Gertner[1] folgende Ausführungen. Es ist unmöglich, nach einer Titration mit Kaliumpermanganat- oder Hypochloritlösung etwas über die Art der vorliegenden organischen Substanz auszusagen, es kann sich nämlich um eine geringe Menge leicht oxydierbarer oder eine größere Menge einer schwer zu oxydierenden Substanz handeln. Im letztgenannten Fall wird eine ältere Verunreinigung vorliegen, während die erste Möglichkeit bei einer frischen Verschmutzung gegeben ist. Die Verf. schlagen eine Verbesserung der üblichen Bestimmung dadurch vor, daß man den Überschuß an zugesetzter Permanganat- oder Hypochloritlösung nach verschiedenen Zeiten, nämlich nach 15, 30 und 60 (oder 120) min bestimmt und so die Oxydationsgeschwindigkeit erfaßt. Das Oxydierbarkeitsverhältnis, nämlich das Verhältnis der während 30 und 15 oder 60 und 30 min verbrauchten Sauerstoffmenge gibt einen Einblick in die Oxydierbarkeit der vorliegenden organischen Substanzen. Die bei den Untersuchungen angewandten Verbindungen waren: Dextrose, Gallussäure, Tyrosin, Hippursäure, Asparaginsäure, Harnsäure und Harnstoff sowie Urin, Abwasser, Gelatine und ein wäßriger Heuextrakt. Die Konzentrationen wurden so gewählt, daß der Sauerstoffverbrauch dem eines verunreinigten Trinkwassers entsprach. Die Ausführung der Titrationen geschah entsprechend der amerikanischen Standardmethode (Zusatz von 10 ml 0,01 n Permanganatlösung und 10 ml Schwefelsäure [1:3] zu 100 ml des zu untersuchenden Wassers, Erhitzen [30 min] in einem kochendem Wasserbad, Zusatz von Oxalsäurelösung im Überschuß und Rücktitration mit Permanganatlösung). Es zeigte sich nun, daß mit Permanganat die Oxydation von Dextrose, Tyrosin, Gallussäure und frischem Fäkalienmaterial schneller vor sich ging als die von Hippursäure und Gelatine, während Harnstoff praktisch nicht oxydiert wird. Je leichter die Oxydierbarkeit, je mehr sich das Oxydierbarkeitsverhältnis dem Wert 1 nähert, desto bestimmter ist der Hinweis auf eine frische Verunreinigung; z. B. ergab frisch verdünnter Urin (2 ml/Liter) den Wert 1,1, nach 7 Tagen 1,6 und nach 21 Tagen 1,8, verdünntes Abfallwasser 1,1, 1,1, 1,3. Diese Untersuchungen bestätigten erneut, daß stickstoffreiche Verbindungen (speziell Harnstoff) gegenüber Permanganat außerordentlich widerstandsfähig sind. Bei Verwendung von Hypochloritlösung liegen die Verhältnisse ähnlich, wenn auch im Gegensatz zu Permanganat Harnstoff zersetzt wird. Auch das Verhältnis der durch Hypochlorit einerseits, Permanganat andererseits verbrauchten Sauerstoffmengen kann zur Kennzeichnung der Arten der Verunreinigungen dienen. H. Schmidt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 7, 396—401 (1952). Univ. Zagreb (Jugoslavien).

DDT in Flußwasser bestimmt B. Berck[1] nach der Schechter-Haller-Methode[2] in Mengen bis 3 μg je Liter herab. Man schüttelt 1,5 l des zu untersuchenden Wassers im 2 l-Scheidetrichter mit nacheinander 250, 200, 150 und 150 ml einer Mischung von 3 Teilen peroxydfreiem Äther und 1 Teil n-Hexan aus, und zwar 10, 8, 6 und 4 min. Die Extraktrückstände werden nach Schechter und Haller behandelt und gegen einen Blindwert aus ebenso behandeltem, DDT-freiem Flußwasser gemessen. Ergibt DDT-freies Flußwasser gegenüber einer Reagenzienblindlösung eine Absorption bei 600 mμ (gelbbraune Färbung), so muß eine Reinigung nach B. Davidov[3] vorgenommen werden. Hierzu löst man den Extraktrückstand in Tetrachlorkohlenstoff, gibt durch eine Säule nach Davidov, verjagt den Tetrachlorkohlenstoff im schwachen Vakuum, nimmt in Aceton auf, filtriert durch äthergewaschene Glaswolle und verjagt auch das Aceton. Es wird nach Schechter-Haller mit folgenden Änderungen weiterbehandelt: 10%ige Kalilauge statt 2%iger Natronlauge; 2,40 n statt 1,86 n Natriummethylatlösung. Ergeben Vorproben, daß mit weniger als 4 μg DDT zu rechnen ist, so fügt man zu jeder Probe vor der Nitrierung 10,0 μg DDT hinzu. Da die wiedergefundenen Mengen DDT von der absoluten DDT-Menge von Störstoffen und anderen Faktoren abhängig sind, werden verschiedene Korrekturkurven für die Auswertung benötigt. Im Flußwasser suspendierte Teilchen adsorbieren DDT. Für die angenäherte Bestimmung suboptimaler Mengen DDT (weniger als 3 μg je Liter) isoliert man besser nur die Schwebstoffe und bestimmt ihren DDT-Gehalt. W. Fischer.

Über die spektrophotometrische Analyse von Leichtmetall-Legierungen auf Aluminiumbasis berichtet M. Jean[4] sehr ausführlich. Es werden teils bekannte Methoden neu überprüft, teils neue Methoden empfohlen, und zwar für die Legierungsbestandteile oder Verunreinigungen *Si, Mg, Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Cr, Co, Ti, Bi, Sn und Zr*. Für die Bestimmung von *Si als Molybdänblau* und *Mg mit Thiazolgelb* werden die Eichkurven angegeben. — Bei der *Cu-Bestimmung mit Diäthyldithiocarbaminat* wird festgestellt, daß mit steigendem Ni-Gehalt (von 0—5% Ni) etwas zu hohe Cu-Gehalte vorgetäuscht werden (um eine Einheit in der zweiten Dezimalstelle bei Gehalten von 0,05—0,20% Cu). — Für die *Zn-Bestimmung* wird das *Dithizonverfahren* empfohlen, mit welchem Gehalte von 0,01—0,05% Zn zu erfassen sind. 3% Ni oder 2% Co beeinflussen die Bestimmung nicht. Das *Mikrobestimmungsverfahren mit Diphenylcarbazon*[5] ist nur für die Bestimmung größerer Zn-Gehalte (etwa 0,3—3% Zn) geeignet; Versuche, ein Bestimmungsverfahren auf die Reaktion mit Resorcin zu gründen, blieben erfolglos. Für die *Mn-Bestimmung* wird ein Verfahren vorgeschlagen, das auf der Oxydation mit Perjodat in phosphorsaurer Lösung beruht. Man verdünnt 25 ml der schwefelsauren Lösung mit 25 ml Wasser, fügt 5—10 ml Phosphorsäure (1,7) und 0,5 g KJO_4 zu, erhitzt zum schwachen Sieden, hält dann 10 min auf einer Temperatur von 90° C, füllt nach dem Erkalten auf 100 ml auf und mißt bei 546 mμ. Von den zu untersuchenden Legierungen werden je 0,5 g bei Si-Gehalten unter 8% in Salpeter-Schwefelsäure, bei Si-Gehalten über 8% in 20%iger Natronlauge gelöst. Die bekannten *Fe-Bestimmungsmethoden* mit o-Phenanthrolin, Sulfosalicylsäure und mit 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure sind auch für die Bestimmung in Al-Legierungen geeignet. Als neues Reagens für die Fe-Bestimmung wird das Natriumsalz der *Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure*

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1253—1256 (1953). Divis. of Entom., Deptm. Agric., Winnipeg, Man. (Canada).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 704 (1945); vgl. diese Z. **131**, 323 (1950).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **33**, 130 (1950).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 338—348, 523—560 (1952) Paris.

[5] Phillips, D. F., und L. J. Holton: Metallurgia (Manchester) **38**, 237 (1948).

empfohlen, das leicht zugänglich und viel billiger ist als Phenanthrolin. Der blaue Eisenkomplex ist mindestens 1 Std beständig: Man löst 0,5 g Legierung in 10 ml 1:1 verdünnter Salzsäure, filtriert und füllt das Filtrat auf 100 ml auf. Je 10 ml dieser Lösung werden mit 4—5 Tr. Chlorsäure (1,12) und 20 ml Wasser versetzt. Nach Verkochen des Chlors und Abkühlen fügt man 50 ml Pufferlösung (50 g Natriumacetat + 50 ml Eisessig im Liter) und *sofort* 10 ml 2%ige wäßrige Reagenslösung zu, füllt mit Wasser auf 200 ml auf und mißt nach 30 min bei 710 mμ gegen die nicht mit Reagens versetzte Blindlösung. 1% Fe kann auf etwa 2% genau bestimmt werden. — Für die *Ni-Bestimmung* nach dem Dimethylglyoximverfahren wird die Arbeitsweise von M. D. Cooper[1] empfohlen. Mn in Mengen unter 1% stört nicht, Cu muß zum größten Teil vor der Ni-Bestimmung entfernt werden (es bleibt beim Lösen der Probe in verdünnter Schwefelsäure ungelöst). — Die *Cr-Bestimmung* wird durchgeführt, indem man die Lösung der Legierung in Schwefel-Phosphorsäure mit Persulfat oxydiert, MnO_4^- mit Ammoniumbenzoat zerstört und das Dichromat schließlich in Form des Diphenylcarbazidkomplexes mißt. — Die *Co-Bestimmung* kann nach der bekannten Nitroso-R-Salzmethode oder nach der vom Verf. bereits früher empfohlenen Methode mit Isonitrosomalonylguanidin[2] durchgeführt werden. Ni stört bei der letzten Methode nicht, Cu muß vorher entfernt werden (was bei Nitroso-R-Salz nicht notwendig ist). — *Titan* kann ohne vorhergehende Trennungen durch Messung der mit H_2O_2 erhaltenen Pertitansäurefärbung bei 440 mμ bestimmt werden. Eisen stört nicht. — *Wismut* wird zunächst nach A. I. Busev[3] metallisch abgetrennt (durch Behandeln der Legierung mit Salzsäure-$NH_2OH \cdot HCl$) und dann in bekannter Art als Thioharnstoffkomplex gemessen. — Für die *Sn-Bestimmung* hat sich unter mehreren untersuchten Methoden ein nephelometrisches Verfahren als das brauchbarste erwiesen. Es beruht auf der Abscheidung des Zinns als Komplex mit Hexamethylentetraminsilicowolframat, Auflösung des Komplexes in Salzsäure und nephelometrische Messung nach Zugabe von Kupferron. — Die *Bestimmung von Zirkon* erfolgt im wesentlichen nach einem von W. G. Hayes und E. W. Jones[4] angegebenen Verfahren, das auf der Abscheidung der dunkelroten Verbindung mit p-Dimethylamino-azophenylarsinsäure, Auflösung des Niederschlages in Lauge und Messung der orangegelben Farbe der Lösung bei 485 mμ beruht. Die Resultate sind auf ± 3% (relativ) genau. W. Gottwald.

Geringe Mengen Chlorid (0,001—0,20%) in Titanschwamm bestimmen M. Codell und J. J. Mikula[5] mit großer Genauigkeit photometrisch. Das Titan wird in Flußsäure gelöst und, nach Umwandlung der überschüssigen Flußsäure in Fluoborsäure, Chlorid als AgCl gefällt. Zur ammoniakalischen Lösung des Niederschlages gibt man Natriumsulfid, die so erhaltene kolloidale Suspension von Ag_2S wird nach 15—30 min mit einem Spektrophotometer gemessen. Ionen, welche unlösliche Silbersalze ergeben, stören. — *Ausführung.* Man löst 1 g Probe in einem bedeckten Polyäthylenbecher in 10 ml dest. Wasser und 4 ml 48%iger Flußsäure. Gleichzeitig wird ein Blindversuch angesetzt. Nach vollständiger Lösung (15—20 min) setzt man 1 g Borsäure zu, verdünnt auf 20 ml, überspült in ein 200 ml-Becherglas und erwärmt vorsichtig mit 5 ml Salpetersäure (D 1,20) unter ständigem Rühren, bis die Lösung farblos wird. Nach Verdünnen auf 60 ml und Zusatz von 4 ml etwa 0,1 n

[1] Analyt. Chemistry **23**, 875, 880 (1951); vgl. diese Z. **137**, 151, 388 (1952 53).

[2] Jean, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 278 (1952); vgl. diese Z. **138**, 222 (1953).

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 103 (1950) [Russisch].

[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 603 (1941).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1972—1973 (1952). Pitman-Dunn Lab., Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA).

Silbernitratlösung läßt man über Nacht im Dunkeln stehen, sammelt dann den Niederschlag in einem Filtertiegel und wäscht zweimal mit 1%iger Salpetersäure und zweimal mit Wasser. Hierauf löst man den Niederschlag mit 20 ml Ammoniumhydroxydlösung (1:1) vom Tiegel, wäscht mehrere Male mit Wasser nach, versetzt die Lösung in einem 100 ml-Meßkolben mit 1 ml etwa 0,1 m Natriumsulfidlösung und füllt zur Marke auf. Nach 15 min wird bei 415 mμ die Durchlässigkeit gegen die Blindlösung gemessen. Bei Proben, die 0,001—0,01% Chlorid enthalten, wird der Silberchloridniederschlag mit 2 ml Ammoniumhydroxydlösung (1:1) in ein 10 ml-Meßkölbchen gelöst und mit 1 ml-Portionen Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von etwa 8 ml nachgespült. Nach Zusatz von 0,1 ml Natriumsulfidlösung wird zur Marke aufgefüllt. Entsprechend den beschriebenen Arbeitsweisen werden 2 Eichkurven aufgestellt, eine umfaßt den Bereich 0,001—0,01%, die andere 0,01—0,20% Cl. H. Schmidt.

Die Bestimmung des Kaliumgehaltes und der Natriumspuren in einigen Kaliumsalzen führt C. Jackson[1] folgendermaßen aus. Eine Salzprobe, die bei der späteren Titration etwa 40 ml 0,2 n Perchlorsäure verbrauchen soll, wird in einem trockenen Becherglas mit 50 ml Eisessig gelöst, 6 Tr. 0,2%ige alkoholische Methylviolettlösung werden zugesetzt und mit 0,2 n Perchlorsäure (1 l Eisessig + 46 ml 60%ige $HClO_4$ + 500 ml Essigsäureanhydrid werden unter Rühren und Kühlen vermischt und mit Eisessig auf 2 l verdünnt; die Titerstellung erfolgt gegen Na_2CO_3 in Eisessig gelöst unter Methylviolettzusatz) wird bis zum grünen Farbton titriert. Der Verbrauch entspricht dem Gesamtgehalt an Kalium und Natrium. Nun fügt man noch 0,5 ml Perchlorsäurelösung im Überschuß zu, saugt das ausgefällte Kaliumperchlorat über einen Glasfiltertiegel (G 3) ab, wäscht mit Eisessig und zum Schluß mit wenig Äthylalkohol, der mit Perchlorat gesättigt ist, aus. Die Alkoholwaschlösung wird getrennt aufgefangen. Der Niederschlag wird bei 160° C getrocknet und nach dem Abkühlen als $KClO_4$ gewogen. Das Filtrat dampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 5 ml Wasser auf, filtriert, wäscht mit Wasser sorgfältig aus und engt das Filtrat auf 2 ml ein. Dann fällt man das Natrium durch Zufügen von Zinkuranylacetatlösung und läßt 30 min absitzen. Danach saugt man den Niederschlag über einen Glasfiltertiegel (G 3) ab, bringt ihn mit wenig Reagenslösung in den Tiegel, wäscht zweimal mit 2 ml Äthylalkohol, der mit Zinkuranylacetat gesättigt ist, dann dreimal mit wasserfreiem Aceton, trocknet 30 min bei 100° C und wägt. Die Bestimmungen können mit Erfolg bei K_2CO_3, $KHCO_3$, Kaliumhydroxyd und -acetat und wahrscheinlich auch in Kaliumsalzen anderer organischer Säuren durchgeführt werden. Es stören Ammonium-, Lithium- und Phosphat-Ionen. Bei Gegenwart von Phosphat kann nur das Kalium bestimmt werden. H. Pohl.

Über die Bestimmung von Metallkationen (Ca, Mg, K, Na) nebeneinander in Bodenauszügen berichtet A. Klimes-Szmik[2]. Die Bodenauszüge werden mit Wasser bzw. Bariumchloridlösung bereitet. Zwecks einfacher Durchführung werden die Niederschläge in einen Trichter filtriert, in welchem sich eine Wittsche Siebplatte mit aufgelegtem Filter befindet. Die Niederschläge können zur gravimetrischen Bestimmung samt dem Trichter nach dem Trocknen gewogen werden. Zur maßanalytischen Bestimmung kann das Filter leicht abgehoben und samt dem Niederschlag in das Lösungsmittel gebracht werden. Die zur Bodenanalyse allgemein verwendeten Methoden werden kritisch geprüft. J. Plank.

[1] Analyst (London) **78**, 599—602 (1953). Glaxo Lab., Ltd., Ulverston, Lancashire (England).

[2] Agrokémia és talajtan **1**, 141—154 (1951) [Ungarisch]. Agrochem. Forsch.-Inst., Budapest.

Über die Anwendung der Aktivierungsanalyse zur Bestimmung von Spurenelementen berichten W. A. Brooksbank, G. W. Leddicotte und H. A. Mahlman[1]. Wird ein stabiles Element, bestehend aus einem oder mehreren Isotopen, mit einem Neutronenfluß von f Neutronen/cm²/sec bestrahlt, so gilt für die aus jedem der Einzelisotope erzeugte Aktivität A: A [Zerfälle/sec] $= N \cdot f \cdot \sigma \cdot (1 - e^{-\lambda t})$ wobei N = Zahl der Atome des bestrahlten Ausgangsisotopes, σ = Wirkungsquerschnitt, λ = Zerfallskonstante $= 0{,}693/T_{1/2}$ und t = Bestrahlungszeit sind. Das Gesamtgewicht W des bestrahlten Ausgangsisotopes in der Probe ergibt sich durch die Gleichung $W = A \cdot M/6{,}02 \cdot 10^{23} f \cdot \sigma \cdot (1 - e^{-\lambda t})$. M = Atomgewicht des Ausgangsisotopes. Die Analyse wird in der Weise ausgeführt, daß die Untersuchungssubstanz (etwa 1 g) zusammen mit einem Standard, der eine bekannte Menge des zu bestimmenden Elementes enthält, unter gleichen Bedingungen bestrahlt wird und nach geeigneter chemischer Abtrennung die Aktivität aus der Probe mit der aus dem Standard gewonnenen verglichen wird. Hierdurch vereinfacht sich die Berechnung der Ergebnisse, da sich der Neutronenfluß, der nicht ganz einfach zu bestimmen ist, heraushebt. Die Bestimmung von *V, Mn, Sr, Co, Ga* und *Cd* wird beschrieben. Dabei ergeben sich folgende Nachweisempfindlichkeiten in μg (in Klammern: Bestrahlungsdauer) V: 0,003 (7,0 min), Mn: 0,001 (3,0 Std), Sr: 0,6 (3,0 Std), Co: 0,04 (2,0 Wochen); Ga: 0,01 (16,0 Std), Cd: 0,10 (3,0 Tage). Die Ergebnisse bei den folgenden Bestimmungen werden mitgeteilt und mit den nach anderen Methoden (spektrographisch und polarographisch) erhaltenen verglichen: *V in Rohöl; Mn in Legierungen; Co in biologischen Rohmaterialien, Sr in tierischem Gewebe, Ga in Al, Cd in Vinylitkunststoffen.* F. Weigel.

Die qualitative Chromatographie von höheren Fettsäuren wird von R. G. Baker[2] auf wasserabstoßendem Papier mit Dekalin als stationärer und Methanol-Wassergemisch als flüssiger Phase durchgeführt. Zur Präparation des Papiers wird dieses bei 105° C 3 Std getrocknet und dann in Toluol, welches 0,5% Octadecyloxymethylpyridinchlorid enthält, getaucht und wiederum bei 90° C 3 Std getrocknet. Nach Waschen der Papierstreifen mit absolutem Alkohol werden diese zur Prüfung der Wasserabstoßung in dest. Wasser gekocht. Die stationäre Phase wird entweder durch Sprühen mit Dekalin oder durch Eintauchen in Dekalin-Äthermischung 1:1 aufgebracht. Die Lösung der Fettsäuren wird vor dem Sprühen oder nach dem Eintauchen aufgebracht und das Chromatogramm in der absteigenden Technik mit einem mit Dekalin gesättigten Methanol-Wassergemisch (80:20, 85:15, 90:10) entwickelt (Dauer: 20—40 Std); dabei werden C_{12} bis C_{18}-säuren gut getrennt. Nach Trocknung werden die Fettsäurekomponenten als gelbe Flecke auf blauem Grund mittels einer 0,4%igen alkalischen Lösung von Bromthymolblau in Methylcellosolve sichtbar gemacht, wobei die Weglänge zur Kettenlänge in umgekehrter Beziehung steht. W. Grütz.

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Für die Bestimmung von Methoxychlor* [2,2-Bis-(p-methoxyphenyl)-1,1,1-trichloräthan] in Pappkarton benutzen E. C. Jennings jr. und D. G. Edwards[3] das kräftige Absorptionsmaximum bei 230 mμ in Cyclohexan. Das Spektrum zwischen 210 und 300 mμ wird wiedergegeben. Es ist so beschaffen, daß Störungen durch UV-absorbierende Verunreinigungen mit Hilfe der Methode des doppelten Verunreinigungsindexes von M. G. Mellon[4] kompensiert werden

[1] J. physic. Chem. **57**, 815—819 (1953). National Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[2] Biochemic. J. **54** (Proc.), XXXIX (1953). Univ. Birmingham (England).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1179—1182 (1953). Fibreboard Products Inc., Antioch, Calif. (USA).

[4] Mellon, M. G.: Analytical Absorption Spectroscopy, S. 390. John Wiley & Sons, New York, 1950.

können. Die doppelte Kompensation der Untergrundabsorption, einmal durch Messung gegen einen Blindextrakt aus unbehandelter Pappe, dann durch die Berechnung nach MELLON, ergab bei wechselnd hohem Untergrund Differenzen von ± 5% zwischen berechneter und wahrer Konzentration im Bereich von 0,04—0,14 g/l. Bekannte Mengen Methoxychlor wurden zu 92,6 ± 2,2% wiedergefunden. — Ungefähr 320 cm² behandelter Pappe werden mit reinstem Cyclohexan (Schmp. 4,0 bis 5,5° C) extrahiert, die Lösung wird auf passende Konzentration gebracht und ihre Extinktionen bei 215, 230 und 238 mμ werden in 0,1 cm-Küvetten im Spektrophotometer mit Photomultiplier gegen einen entsprechend hergestellten Extrakt aus unbehandelter Pappe gemessen. Die Methoxychlorlösungen sollen Durchlässigkeiten von 20—60% aufweisen, die Spaltbreite soll etwa 0,05 mm betragen. Wegen der Berechnung sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Das synthetische Insecticid Allethrin, ein Gemisch von Estern der cis- und trans-dl-Chrysanthemum-monocarbonsäuren mit dl-2-Allyl-4-oxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on kann nach J. N. HOGSETT, H. W. KACY und J. B. JOHNSON[1] durch Umsetzung mit Äthylendiamin zum Amin der Chrysanthemumcarbonsäure und anschließende *Titration mit Natriummethylat in Pyridin* bestimmt werden. 2 Proben mit je 0,8—1,1 g Allethrin werden in 250 ml-Schliffstopfenflaschen mit je 25 ml redest. Äthylendiamin (Wassergehalt höchstens 3%, vor Luft geschützt aufbewahren) versetzt. Die Mischungen läßt man zusammen mit 2 entsprechenden Blindproben von Äthylendiamin bei 25—30° C 2 Std stehen. Nach Zusatz von je 50 ml redest. Pyridin und 6—10 Tr. 1%iger Lösung von Thymolphthalein in Pyridin wird mit 0,1 n Natriummethylat-Pyridinlösung (25 ml 4 n Natriummethylat + 75 ml Methanol mit Pyridin auf 1 l) bis zum ersten bleibenden Blau (bzw. von braun auf blaugrün) titriert. (Scheinbares) Allethrin in m-Äq/g $A = \frac{(T_{Probe} - T_{Blind})\, n}{\text{Einwage in } g}$; ($n$ = Normalität der Natriummethylatlösung, T = verbrauchte ml Maßflüssigkeit). Werden, von der Herstellung des Allethrins herrührend, Chrysanthemumsäure, ihr Anhydrid und ihr Chlorid in der Probe angenommen, so können diese Bestandteile nach weiteren, im Original genau beschriebenen Verfahren für sich titrimetrisch bestimmt werden. Der Gehalt an Säurechlorid ergibt sich nach Umsetzung mit Methanol durch Titration der abgespaltenen Salzsäure mit methanolischer Kalilauge (Indicator: Dimethylgelb + Methylenblau). Säure + Säurechlorid werden mit Natronlauge titriert (Indicator: α-Naphtholbenzein). Säurechlorid + Anhydrid erhält man durch Reaktion mit überschüssigem Morpholin in Methanol und Titration des Basenüberschusses mit methanolischer Salzsäure (Indicator: Dimethylgelb + Methylenblau).

Bezeichnen B, C und D die m-Äq/g an Säurechlorid, bzw. Säure + Chlorid, bzw. Chlorid + Anhydrid, so gilt;

$$\% \text{ Allethrin} = (A + 2B - C - D) \times 30{,}24.$$

Nach vorläufigen Versuchen scheint die Methode auch auf Allethrinzubereitungen in Kerosin anwendbar zu sein.

Zur Bestimmung von Pyrethrinen, Allethrin und Furethrin in Packmaterialien für Lebensmittelvorräte beschreiben C. CUETO und W. E. DALE[2] ein colorimetrisches Verfahren, das die Erfassung eines jeden dieser Stoffe bis 200 μg herab mit einem durchschnittlichen Fehler von 4% gestattet. Es muß allerdings bekannt sein,

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1207—1211 (1953). Carbide & Carbon Chemicals Co., South Charleston, W. Va. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1367—1369 (1953). U. S. Deptm. Agricult., Savannah, Ga. (USA).

welcher Stoff vorliegt. In Mischungen miteinander kann keine der Verbindungen durch irgendein bisher beschriebenes Verfahren für sich bestimmt werden. — Etwa 500 cm² der Papierprobe werden in Streifen geschnitten und im Soxhlet 3 Std mit 125 ml Aceton extrahiert. Man engt auf 50 ml ein, schüttelt im Scheidetrichter nach Zusatz von 150 ml Natriumchloridlösung (50 g auf 1000 ml Wasser) mit 15 ml Skellysolve F (Petroläther vom Sdp. 30—60° C), dann noch zweimal mit je 5 ml aus. Die wäßrige Schicht wird verworfen, die Extrakte werden mit möglichst wenig Skellysolve im ersten Scheidetrichter vereinigt, dort mit 15 ml Wasser gewaschen und dann durch einen zuvor mit dem Lösungsmittel benetzten Wattepfropf unter Nachwaschen in ein Reagensglas filtriert. Das Volumen soll jetzt etwa 50 ml betragen. Die Lösung wird in Wasser von 70° C unter sanftem Sieden völlig zur Trockne gedampft. Den Rückstand löst man in 10,0 ml Äthanol, pipettiert 1,0 ml Sulfidreagens (1 g analysenreines Natriumsulfidpentahydrat zu 100 ml mit Wasser lösen, wöchentlich erneuern) dazu, mischt (keinen Stopfen benutzen!) und stellt sofort für genau 15 min in ein Wasserbad von 70 ± 5° C. Nach Zusatz von 0,3 g Kieselgur (Hyflo Super-Cel) und kräftigem Schütteln wird sofort in Wasser von 25 ± 5° C gestellt. 20 min nach Zusatz der Sulfidlösung filtriert man durch raschfiltrierendes Papier in das Colorimetergefäß. Genau 25 min nach Zusatz der Sulfidlösung wird die optische Dichte bei 540 mμ gegen eine Reagenzienblindlösung gemessen. Für die Auswertung sind Eichkurven mit den einzelnen Insekticiden anzulegen. Die Färbungen gehorchen zwischen 0,5 und 10,0 mg dem Beerschen Gesetz.

Mikrobestimmungen von Rückständen des selektiven Herbicids *N-1-Naphthylphthalaminsäure* („*Alanap-1*") führen A. E. Smith und Gracie M. Stone[1] mittels alkalischer Hydrolyse und Kupplung des abgespaltenen 1-Naphthylamins mit diazotierter Sulfanilsäure durch. Die Methode gestattet den Nachweis von 2 μg des Herbicids und die 80—100%ige Wiedergewinnung von Mengen um 5 μg aus etwa 5 g Pflanzengewebe. Proben aus der Praxis wurden frei von Rückständen gefunden. — 2—10 g Gewebe werden mit 30 ml 30%iger Natronlauge in einem 125 ml-Schliffrundkolben am absteigenden Kühler destilliert, bis 15 ml Destillat übergegangen sind. Zum Destillat gibt man 5 ml Eisessig und 10 Tr. Diazonium-Reagens (s. u.). Man verdünnt auf 25 ml und mißt die optische Dichte nach 30 min bei 534 mμ gegen eine Reagensblindlösung. Reagens: 1,0 g umkristallisierte Sulfanilsäure wird unter Erwärmen in 100 ml 30%iger Essigsäure gelöst. 0,12 g Natriumnitrit werden in 100 ml Wasser gelöst. 2—5 min vor Gebrauch mischt man gleiche Teile beider Lösungen bei Raumtemperatur. Der Überschuß Sulfanilsäure über das Nitrit dient zur Stabilisierung der roten Färbungen. W. Fischer.

Eine von Z. V. Ivanova[2] vorgeschlagene *photometrische Methode zur Bestimmung von „Thiophos"*, (*Diäthyl-p-nitrophenylthiophosphat*) beruht auf der Hydrolysereaktion der alkoholischen Lösung des Präparates mit Alkalilösung. Hierbei entsteht p-Nitrophenolat, dessen Ion gelb gefärbt ist. Die alkoholischen Lösungen von p-Nitrophenolat zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 430 mμ und unterliegen dem Lambert-Beerschen Gesetz. Die entstandene Färbung ist 20—30 min haltbar. — *Arbeitsweise.* Zur Aufstellung der Eichkurve löst man 0,02 g Thiophos in 100 ml Alkohol. Aus dieser Lösung werden durch Verdünnen mit Alkohol Lösungen mit einem Thiophosgehalt von 100, 50, 25 und 10 μg/ml hergestellt. Man versetzt je 1 ml dieser Lösungen mit 1 ml Wasser und 0,2 ml 15%iger Natronlauge und photometriert die gelbe Lösung nach 20 min in einer 5 mm-Küvette unter Verwendung des Lichtfilters S 43 gegen Wasser. —

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1397—1399 (1953). U. S. Rubber Co., Naugatuck, Conn.

[2] Gig. i San. (Hyg. u. Gesundheitswes.) **1953**, H. 4, 29—34 [Russisch]. Inst. Arbeitshyg., Berufserkrankungen. Kiew (UdSSR).

Man kann die Bestimmung auch durch Farbvergleich mit Lösungen durchführen, die durch Verdünnen einer 1%igen wäßrigen roten Blutlaugensalzlösung hergestellt werden. So entspricht die Färbung einer Lösung von 0,5 ml 1%iger roter Blutlaugensalzlösung + 3,5 ml Wasser 200 μg Thiophos. — *Zur Bestimmung von Thiophosstaub in der Luft* werden 2,5—3 l Luft/min durch ein 15—20 mm weites poröses Glasfilter gesaugt. Bei Anwesenheit von *flüssigem Thiophos* leitet man 1 l Luft/min durch Absorptionsgefäße, die mit je 5 ml Alkohol beschickt sind. Das staubförmige Thiophos wird vom Filter mit 10 ml Alkohol gelöst, eine etwaige Trübung der Lösung wird durch Zentrifugieren beseitigt. Man verdünnt 1 ml der klaren Lösung mit 1 ml Wasser und verfährt weiter wie angegeben. Es können 10—200 μg Thiophos mit einer Genauigkeit von 1 μg bestimmt werden. — *Zum qualitativen Nachweis von Thiophos auf Wänden, Böden usw.* wird die Oberfläche mit alkoholgetränktem Filterpapier abgerieben. Auf das Filter bringt man dann 1 Tropfen 15%ige Natronlauge. Eine Gelbfärbung des Papiers weist auf die Anwesenheit von Thiophos hin. — Die *quantitative Bestimmung auf Wänden usw. kann nach der Tropfenmethode* geschehen. Man stellt zunächst Farbstandarde her, indem man auf ein 10 × 25 mm großes aschefreies Filterpapier einen 3 mm-Streifen von flüssigem Paraffin aufstreicht. Aus einer Mikropipette wird auf das Papier eine bestimmte Menge Standardlösung von Thiophos in Alkohol aufgetragen und danach 0,02 ml 15%ige Natronlauge. Die Standardpapierstreifen werden zwischen 2 Glasplatten geklebt und können nach Einwickeln in schwarzes Papier ½ Jahr aufgehoben werden. Zur Durchführung der Bestimmung bearbeitet man etwa 5 cm² der Oberfläche mehrmals mit alkoholgetränkter Watte, wäscht die Watte mit Alkohol aus, mißt die Lösungsmenge, trägt 0,1 ml auf ein wie vorher vorbereitetes Filterpapier auf und verfährt weiter wie oben. Nach der Tropfenmethode können 5—200 μg Thiophos bestimmt werden. Der Fehler beträgt bei Bestimmung von mehr als 10 μg Thiophos 0,2—5%. A. Trofimow.

Citronenöl. *Zur Analyse* stellt J. W. Salz[1] fest, daß sich frisch gepreßtes Öl von destilliertem wohl durch das Spektrum im UV-Licht unterscheidet, daß aber dieser Unterschied allein zur Erkennung einer Verfälschung nicht herangezogen werden kann. So konnten Citronenöle beobachtet werden, die sich wohl im Absorptionsspektrum unterschieden, aber sonst die gleichen Kennzahlen für den Brechungsindex, die optische Drehung, das spez. Gew., den Estergehalt usw. besaßen. — Es werden erstmalig mehrere kalifornische und italienische Öle untersucht und das Absorptionsmaximum mit 315 mμ angegeben[2]. Die Meßergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Der Wachsgehalt der frischen Öle ist ohne Einfluß auf das Absorptionsmaximum. Die Intensität der Absorption ist bei italienischen Ölen stärker als bei kalifornischen.

Die Methoden zur Untersuchung von Citronenöl sollen nach dem Vorschlag von W. O. Winkler[3] durch Bestimmen des Destillationsrückstandes, der Ester und der Gesamtaldehyde ergänzt werden. Die Verfahren wurden vom Verf. verbessert. — *Bestimmung des Destillationsrückstandes.* 15 ml Citronenöl werden gewogen und mit 50 ml Wasser im 250 ml-Destillationskolben einer Wasserdampfdestillation unterworfen (Destillationsgeschwindigkeit 200 ml Flüssigkeit je Stunde). Die Destillation gilt als beendet, wenn 100 ml Destillat übergegangen sind. Der Inhalt des Destillationskolbens wird nach dem Abkühlen in einen Scheidetrichter

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **36**, 112—119 (1953). Food and Drug Administration, Federal Security Agency, Washington 25, DC.

[2] Gemessen wurde eine Lösung von 0,25 g Öl in 100 ml 95%igem Alkohol.

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **36**, 119—123 (1953). Food and Drug Admin., Fed. Secur. Agency, Washington 25, D. C.

übergeführt und nacheinander je zweimal mit 25 und 20 ml Chloroform extrahiert. Den Kolben spült man mit zweimal 15 und 8 ml Alkohol aus und extrahiert die gesammelten alkoholischen Auszüge einmal mit 25 ml Äther. Der Äther- und die Chloroformauszüge werden vereinigt. Nach Abdunsten der Lösungsmittel wird der Destillationsrückstand gewogen. — *Bestimmung der Ester nach der modifizierten Methode* von A. F. SEEKER und W. E. KIRBY[1]. 5 ml Öl werden mit genau 25 ml Äthylalkohol in einen 125 ml-Scheidetrichter gebracht und mit 1 ml 50%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und einigen Tropfen Phenolphthaleinindicator versetzt. Man gibt dann 1 Tr. mehr 4%ige KOH-Lösung (in 80%igem Alkohol) zu als zur Rotfärbung der Lösung notwendig ist und versetzt mit 25 ml Isoamylalkohol. Die Mischung ist mit 50 ml NaCl-Lösung (160 g/500 ml) zu schütteln (dreimal mit je 25 ml der Salzlösung wiederholen). Die wäßrige Phase wird verworfen. Schließlich muß die alkoholische Phase noch einmal mit 6 ml Wasser nachgewaschen und die Amylalkohol-Öl-Schicht in einen 500 ml-ERLENMEYER-Kolben nach Zugabe von Phenolphthalein mit soviel 0,2 n KOH-Lösung versetzt werden, bis die Rotfärbung gerade auftritt. Nach Zusatz von 20 ml überschüssiger 0,2 n KOH-Lösung erhitzt man 45 min unter Rückflußkühlung, kühlt ab und setzt 200 ml CO_2-freies Wasser und etwa 8 Tr. 1%ige Phenolphthaleinlösung zu. Nun wird mit 0,2 n Salzsäure zurücktitriert (Blindversuch!). 1 ml 0,2 n KOH-Lösung = 39,2 mg Ester, berechnet als Linalylacetat. — *Bestimmung der Gesamtaldehyde.* 10 g Öl werden in einem graduierten, mit Glasstopfen verschließbaren Glasröhrchen mit 7 ml Hydroxylaminreagens (7 g Hydroxylaminhydrochlorid in 175 ml 60%igem Alkohol gelöst, mit 0,5 n KOH-Lösung gegen Bromphenolblau oder Äthylorangeindicator neutralisiert und dann mit 60%igem Alkohol auf 200 ml aufgefüllt) versetzt und mit 0,5 n KOH-Lösung in 60%igem Alkohol unter kräftigem Schütteln bis zur bleibenden alkalischen Farbe des verwendeten Indicators neutralisiert. Vor Beobachtung der Farbe wartet man jeweils die Schichtentrennung ab. Zur Neutralisation benötigt man etwa 15 min. 1 ml 0,5 n KOH-Lösung entspricht 0,0761 g Citral. Nach einer Vorprobe muß die Bestimmung so durchgeführt werden, daß das Volumen der Hydroxylaminhydrochloridlösung 1—2 ml größer ist als das Volumen der verbrauchten 0,5 n KOH-Lösung. — Der *Destillationsrückstand* der italienischen und sizilianischen Citronenöle beträgt nur wenig mehr als 2%, destillierte Öle hinterlassen einen Rückstand, der unter 0,2% liegt. Der *Estergehalt* der kalifornischen Citronenöle wird mit 1,95—3,43% angegeben. J. KOCH.

Zur Untersuchung der Selektivität des Hydrierprozesses von ungesättigten Verbindungen wird von A. L. MARKMAN[2] die *polarographische Analyse* der während der Hydrierung entnommenen Proben herangezogen. Die polarographische Methode ist anwendbar, wenn beide Komponenten des Gemisches deutlich getrennte Wellen geben und desgleichen, wenn eine der beiden ungesättigten Verbindungen eine polarographische Welle gibt, die andere aber keine. Durch Variierung der Polarographierungsbedingungen (Natur des Lösungsmittels, p_H-Wert des Phons) ist es fast immer möglich, die Wellen der beiden ungesättigten Verbindungen auseinanderzuziehen oder eine der Wellen zu eliminieren. Die polarographische Methode ist nicht anwendbar, wenn beide Verbindungen nicht polarographierbar sind oder wenn beide Verbindungen annähernd die gleichen Reduktionspotentiale der Wellen bei allen Polarographierungsbedingungen geben. Als Beispiel wird die *Analyse der Gemische von Malein- und Fumarsäure und Fumar-Oleinsäure* angeführt.

A. TROFIMOW.

[1] U. S. Dept. Agri. Tech. Bull. Nr. **241**, 4 (1932).

[2] Ž. Obšč. Chim. (Z. allg. Chem.) **23**, 1622—1628 (1953) [Russisch]. Mittelasiatisches polytechn. Inst.